



## ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación:

INGENIERO INDUSTRIAL

Título del proyecto:

### **SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES BASADOS EN MATERIALES SILÍCEOS POROSOS. EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y SUPERFICIALES**

Alumno: **Alejandro Vaquero Rivero**

Tutor: Jesús Echeverría Morrás

Departamento de Química Aplicada

Pamplona, 22 de febrero de 2010





# **SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES BASADOS EN MATERIALES SILÍCEOS POROSOS. EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y SUPERFICIALES**

**Alejandro Vaquero Rivero**

Febrero de 2010

Departamento de Química Aplicada



D. Jesús C. Echeverría Morrás, Catedrático de Escuela Universitaria de Química Inorgánica, del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra,

Hace constar que

D. Alejandro Vaquero Rivero ha realizado en el departamento de Química Aplicada de la UPNA, bajo mi dirección, el trabajo fin de carrera que lleva por título "SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA LA DETECCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES BASADOS EN MATERIALES SILÍCEOS POROSOS. EFECTO DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES Y SUPERFICIALES", que constituye su memoria para aspirar al título de Ingeniero Industrial. El trabajo reúne a mi juicio las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente.

Pamplona, 22 de febrero de 2010.

Fdo.: Jesús C. Echeverría Morrás



# Índice

## Resumen

<b>1.- Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1.- Compuestos orgánicos volátiles, (COVs).....	1
1.2.- Sensores de fibra óptica para la detección de COVs .....	4
1.2.1.- Definición y clasificación .....	5
1.2.2.- Tecnologías de fibra óptica .....	7
1.2.3.- Detección de COVs.....	9
1.3.- Xerogeles silíceos. Proceso sol-gel .....	10
1.4.- Sensores de fibra óptica en reflexión. Fundamento teórico. ....	17
1.5.- Objetivos .....	18
<b>Referencias .....</b>	<b>19</b>
<b>2.- Materiales y métodos experimentales.....</b>	<b>23</b>
2.1.- Compuestos orgánicos volátiles (COVs).....	23
2.2.- Síntesis y caracterización de los xerogeles .....	24
2.2.1.- Síntesis de los xerogeles.....	24
2.2.2.- Caracterización de los xerogeles.....	24
2.3.- Preparación del elemento sensor .....	25
2.4.- Dispositivo de medida de COV .....	27
2.5.- Puesta en marcha y adquisición de datos.....	29
<b>Referencias .....</b>	<b>30</b>
<b>3.- Resultados y discusión .....</b>	<b>31</b>
3.1.- Caracterización.....	31
3.1.1.- Grupos funcionales (FTIR) .....	31
3.1.2.- Textura Porosa .....	33
3.1.2.1.- Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	33
3.1.2.2.- Parámetros texturales .....	34
3.2.- Relación señal/ruido.....	37
3.3.- Respuesta de los elementos sensores en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. ....	41
3.3.1.- Elemento sensor XG_4.5_00 .....	41
3.3.2.- Elemento sensor XG_10_00 .....	49
3.3.3.- Elemento sensor XG_10_20 .....	56
3.4.- Comparación de la respuesta de los elementos sensores .....	63
3.5.- Rendimiento del sistema de medida de COV .....	64
3.6.- Respuesta del sensor con la fibra óptica biselada a 30° .....	69
<b>Referencias .....</b>	<b>74</b>
<b>4.- Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
<b>5.- Investigaciones futuras .....</b>	<b>79</b>
<b>6.- Presupuesto de investigación .....</b>	<b>81</b>





## **Resumen**

El presente trabajo fin de carrera aborda el desarrollo de sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles. El objetivo general es preparar sensores de fibra óptica que empleen como elemento sensor xerogeles síliceos con diferente textura porosa y polaridad. Se compara la respuesta de los elementos sensores frente a diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Los xerogeles se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja y adsorción de  $N_2$  a 77 K. Se prepararon como elementos sensores tres xerogeles con distintas condiciones de síntesis (pH 4.5, pH 10) y precursores tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS) mediante el proceso sol-gel, y se inmovilizaron por inmersión sobre las fibras ópticas. El dispositivo de medida consta de una cámara que trabaja a vacío en un sistema a volumen constante. El elemento sensor sintetizado a pH 4.5 tiene la mayor sensibilidad de respuesta para los cuatro analitos. El xerogel más apolar, sintetizado a pH 10 con 20% de MTEOS, presentó la menor sensibilidad. Para los tres elementos sensores, se obtienen mejores respuestas para diclorometano, seguido de acetona, metanol y ciclohexano, siendo no significativa la diferencia entre estos dos últimos. Cuando se bisela la fibra óptica con un ángulo de  $30^\circ$ , la pendiente de la rectas de calibrado es entre 20 y 60 veces mayor que la preparada con un corte perpendicular, si bien, el intervalo de linealidad se reduce.



## 1.- Introducción

Este trabajo de investigación aborda la preparación de sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COVs) basados en films de xerogeles síliceos porosos. De forma específica evalúa la contribución de las propiedades texturales del soporte síliceo en la sensibilidad del elemento sensor frente a compuestos con distintos grupos funcionales. En la introducción se revisan, en primer lugar, las fuentes principales de COVs, los peligros para la salud y medioambiente, así como la normativa existente para su control. En segundo lugar, se analizan los sensores de fibra óptica: ventajas e inconvenientes, configuraciones y métodos para la detección de COVs. El tercer apartado se dedica al proceso sol-gel para la preparación de xerogeles síliceos. El capítulo termina con los fundamentos teóricos de los sensores de fibra óptica en reflexión y los objetivos de la investigación.

El apartado material y métodos experimentales describe la síntesis y caracterización de los tres xerogeles utilizados como elementos sensores y la preparación de cada uno de ellos; se han utilizado como precursores síliceos tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS). Un xerogel se sintetizó a pH 4.5 y los otros dos a pH 10, modificando la relación molar de MTEOS. También se define el sistema de medida, la puesta en marcha y adquisición de datos.

Tras la caracterización de los xerogeles síliceos, en el apartado resultados y discusión, se incluyen las respuestas de los elementos sensores en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Así mismo, se expone la relación señal – ruido en función de la longitud de onda, las pérdidas de potencia del sistema y se analizan posibles alternativas para mejorar la sensibilidad de la medida.

### 1.1.- **Compuestos orgánicos volátiles, (COVs)**

Los COVs son una familia de compuestos diversos. La Directiva 1999/13/CE de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, los define como *"Todo compuesto orgánico que tenga a 20 °C una presión de vapor igual o superior de 0,01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso"*. A su vez, la Directiva 2002/3/CE del parlamento europeo y del consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire define los COVs como *"Compuestos orgánicos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar."* Por último, la Directiva 2004/42/CE de 21 de abril de 2004 relativa a la limitación de las emisiones de COVs debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices, en los productos de renovación del acabado de vehículos, que modifica la Directiva 1999/13/CE, define los COVs como *"Cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101,3 kPa."*

La mayoría de los COVs poseen bajo peso molecular, elevada presión de vapor y naturaleza hidrofóbica. La volatilidad se debe principalmente a las débiles fuerzas intermoleculares, como Van der Waals, que existen en estos compuestos. Los COVs existen principalmente como gases ( $\text{CH}_4$ ) o como líquidos ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), y raramente como sólidos (naftaleno). Debido a su elevada volatilidad, los COVs contaminan fácilmente la atmósfera. Por su elevada capacidad de reacción con otras moléculas presentes en la atmósfera, en particular los óxidos de nitrógeno, los COVs afectan a los sistemas vivos indirectamente debido al incremento de la concentración de oxidantes, principalmente ozono y peróxidos en las capas bajas de la atmósfera.

Los efectos de los COVs para la salud varían según la naturaleza del compuesto, y el grado y periodo de exposición. Algunos de sus efectos son irritación y lagrimeo de los ojos, dolores de cabeza, náuseas y vómitos, mareos, exacerbación del asma, enfermedades crónicas como cáncer, daños en los riñones y en el sistema nervioso central [1].

Las fuentes de COVs son de dos tipos: naturales y antropogénicas. Gran parte de los COVs presentes en la atmósfera provienen de las emisiones de las plantas con lo que queda demostrado una vez más que la composición de la atmósfera terrestre es en gran parte producto de la actividad biológica [2]. Los COVs son producidos por muchas plantas diferentes y mediante diversos procesos fisiológicos. Algunos como el metil salicilato, hexenal o terpenos, pueden actuar como compuestos defensivos contra patógenos y herbívoros; otros tales como el (E)-3-hexeno-1-ol o terpenos, son compuestos químicos de información entre las distintas partes de una misma planta, entre plantas distintas y entre plantas, animales y microorganismos [2]. Otras posibles funciones de COVs, como el isopreno y los terpenos, son la estabilización y protección de las membranas vegetales contra las altas temperaturas o la alteración de la floración de las plantas vecinas [2].

Además de las fuentes naturales, existe un gran número de actividades antropogénicas que contribuyen a la emisión de COVs a la atmósfera, tales como el transporte, el uso de disolventes y las emisiones fugitivas. La Figura 1.1 muestra la distribución de COVs en diferentes sectores en la Unión Europea, excluyendo al metano. Los disolventes orgánicos y el transporte por carretera son responsables del 34% y 27%, respectivamente, de todas las emisiones de COVs en los países de EU-15. Además, con porcentajes inferiores al 10% aparecen como fuente de COVs, procesos industriales, emisiones fugitivas, agricultura, energía, otros transportes, gasto energético industrial, industrias energéticas y residuos.

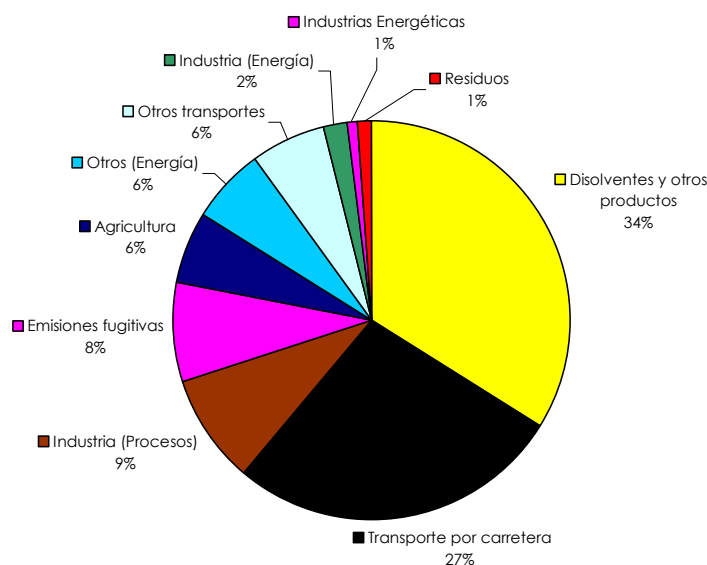


Figura 1.1. Emisión de COVs diferentes del metano por sectores en los países de la Unión Europea (EU-15) en 2001 [3].

El informe de la Agencia Europea del Medio Ambiente (EEA), "Transport and Environmet: on the way to a new common transport policy" (Transporte y medio ambiente: hacia una nueva política común de transporte), señala que la política europea debe hacer frente al vertiginoso crecimiento de la demanda de transportes. Entre 1990 y 2003, el volumen de transporte de pasajeros creció un 20% en los países de la EU-15, siendo el transporte aéreo el que experimentó un mayor crecimiento, el 96%, durante dicho periodo. Aún así las emisiones de COVs diferentes al metano se han reducido un 32% en EU-15 desde 1990. Esto es debido al control de las emisiones en la mayoría de los sectores (suministro energético, industria, agricultura, gestión de residuos), y al desarrollo de nuevos catalizadores para los tubos escape de los coches [3].

Europa ha avanzado notablemente en las últimas décadas en relación con la limpieza del aire que respiramos, pero la contaminación atmosférica sigue siendo un problema grave y sigue dañando nuestra salud y el medio ambiente. Dado que la reducción de las emisiones de contaminantes es una de las grandes preocupaciones de hoy en día, se están llevando a cabo muchas acciones enfocadas a este fin. La Directiva 2001/81/CE establece límites nacionales de emisión de contaminantes acidificantes, eutrofizantes, y precursores de ozono, para reforzar la protección del medio ambiente y de la salud humana.

La Figura 1.2 incluye los valores que deberán alcanzarse en España en 2010 respecto a cuatro contaminantes: dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y amoníaco (NH<sub>3</sub>) [4]. El límite establecido para el SO<sub>2</sub> ya había sido alcanzado en 2008 y el del NH<sub>3</sub> estaba muy cercano a alcanzarse. Sin embargo se deben seguir tomando medidas adicionales a fin de reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> y COVs.

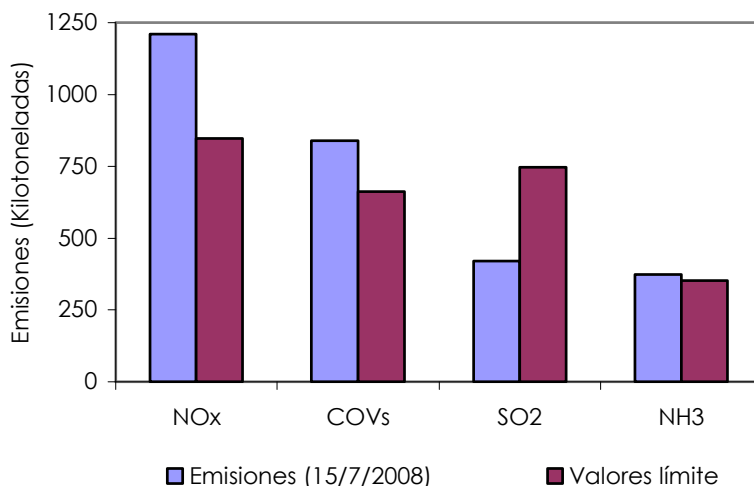


Figura 1.2. Emisiones de COVs en España (valores actualizados a 15/7/2008) comparadas con los valores límite establecidos en la Directiva Europea 2001/81/CE del 23 de Octubre de 2001 [5].

## 1.2.- Sensores de fibra óptica para la detección de COVs

La monitorización del medio ambiente normalmente significa la investigación del entorno, en fase líquida o gaseosa de forma cualitativa y cuantitativa, con el objeto de detectar sustancias que pueden tener un efecto adverso en la salud del ser humano y, en general, en los ecosistemas locales. La trascendencia de controlar sustancias relevantes para el medioambiente, y los enormes esfuerzos y gastos requeridos, ponen de manifiesto las desventajas de métodos como la cromatografía, que incluye la toma de muestras en diferentes emplazamientos y con una secuencia temporal determinada para su posterior análisis en el laboratorio. Las desventajas más importantes de esta manera de proceder son las siguientes:

- El análisis es complejo y discontinuo. La complejidad se origina en la variabilidad de las etapas del proceso como adsorción, desorción y análisis cromatográficos. El análisis discontinuo supone retrasos y restricciones en tiempo, y errores debidos a las alteraciones de las muestras, lo cual resulta especialmente negativo cuando en la zona a analizar los cambios suceden con rapidez.
- Las muestras se toman en un reducido número de emplazamientos, lo que implica una limitación a la hora de valorar la situación de un área extensa en condiciones reales.
- Falta de información en tiempo real.
- Altos costes involucrados en el proceso.

Por tanto, existe una demanda de dispositivos de análisis de contaminantes medioambientales que operen in-situ de forma continua, capaces de proporcionar información en tiempo real a un coste aceptable.

### 1.2.1.- Definición y clasificación

Los sensores de fibra óptica son una alternativa con un crecimiento exponencial en los últimos años [6]. La aplicación de fibras ópticas, tanto para transportar la señal como para operar como elemento activo del sensor (transductor), hace posible que los sistemas ópticos puedan miniaturizarse. La clave del éxito de los sensores de fibra óptica se basa en la posibilidad de medir en situaciones difíciles para ambientes específicos, donde el uso de los sensores convencionales no es posible. Las ventajas de los sensores de fibra óptica engloban las de los métodos ópticos con las propias de la fibra óptica [7], y se presentan a continuación:

- a) Inmunidad a interferencias electromagnéticas, ya que no hay corrientes eléctricas fluyendo por el sensor.
- b) Utilización de métodos no invasivos: naturaleza no eléctrica y riesgo de combustión despreciable.
- c) Baja atenuación, permitiendo un análisis remoto.
- d) Capacidad de realizar medidas puntuales o distribuidas en largas distancias de fibra.
- e) Sensores compactos y ligeros.
- f) Excelente resistencia a la corrosión.
- g) Aislamiento eléctrico e inercia química.
- h) Sensibilidad alta.
- i) Posibilidad de multiplexación.
- j) Accesibilidad a espacios difíciles.

Para especificar la diversidad de las técnicas e instrumentación de medidas ópticas y para catalogar los dispositivos, es posible dividir los sensores en tres principales esquemas de detección: puntual, distribuida y cuasi-distribuida. En la detección puntual, el sensor realiza la medida de un determinado parámetro en una localización particular; es el modo en que funcionan la mayoría de los sensores. En la manera de operación distribuida el parámetro a determinar se puede medir a lo largo de toda la longitud de la propia fibra. La detección cuasi-distribuida, es una técnica híbrida entre las dos anteriores, y la información acerca del parámetro a medir se obtiene a partir de unas localizaciones predeterminadas a lo largo de la longitud de una red de fibra. Sin embargo, la clasificación más usual es la dada por el papel que juega la fibra en el proceso de detección, y que divide a los sensores de fibra óptica en

dispositivos intrínsecos o extrínsecos. Los sensores extrínsecos se definen como aquellos en los que la luz es guiada por la fibra pero la interacción entre la luz y el parámetro a medir tiene lugar en un elemento fuera de la fibra, aunque se pueda unir a ella mediante fusión, pegado o con conexiones mecánicas. Por otro lado, en los sensores intrínsecos la interacción tiene lugar dentro de la fibra, por lo que la fibra es parte activa del proceso de detección. Éstos pueden subdividirse en sensores *directos*, en los que el parámetro a medir actúa directamente sobre la fibra e *indirectos*, en el que el parámetro a medir se transforma en otro parámetro que actúa en la fibra, obteniéndose un proceso en dos pasos.

También es posible utilizar diferentes configuraciones ópticas, en las que la parte activa puede encontrarse en el borde de la fibra, en un lateral o como sección insertada dentro de la fibra. La configuración cuya parte activa se encuentra en el extremo de la fibra se aplica usualmente a sensores basados en absorbancia, luminiscencia o fluorescencia que utilizan la fibra como guía de luz hasta y desde la muestra. Si la parte activa está en un lado de la fibra, tenemos esquemas sensores basados en medidas de campo evanescente. La fibra actúa como guía de onda, y simultáneamente, como transductor activo en regiones en las que se ha retirado el revestimiento. La radiación electromagnética incidente en la interfase de la superficie expuesta de la fibra y el medio que la rodea, sufre reflexión total interna si el índice de refracción de la fibra es mayor que el del medio exterior. Una parte pequeña de la radiación penetra, disminuyendo exponencialmente, en el medio adyacente debido a la superposición de la radiación interna incidente y reflejada. La profundidad de penetración de éste, denominado campo evanescente, depende de los índices de refracción, del ángulo de incidencia y de la longitud de onda de la radiación. Este principio de medida denominado reflexión total atenuada puede usarse para excitación/recogida de fluorescencia, detección de cambios en el índice de refracción o detección espectroscópica en el rango espectral del infrarrojo cercano y medio. La última de las configuraciones incorpora la región activa del sensor directamente en la fibra mediante la alteración de una sección de ésta, como puede ser la introducción de una sección porosa que aumente la superficie de interacción, la modificación de las características del índice de refracción como en las redes de Bragg y la inserción de interferómetros en la fibra. Esta aproximación puede utilizarse incluso con detección distribuida en la fibra con varias secciones sobre la longitud de la guía de ondas. Un esquema de la clasificación de los sensores de fibra óptica se muestra en la Figura 1.3.



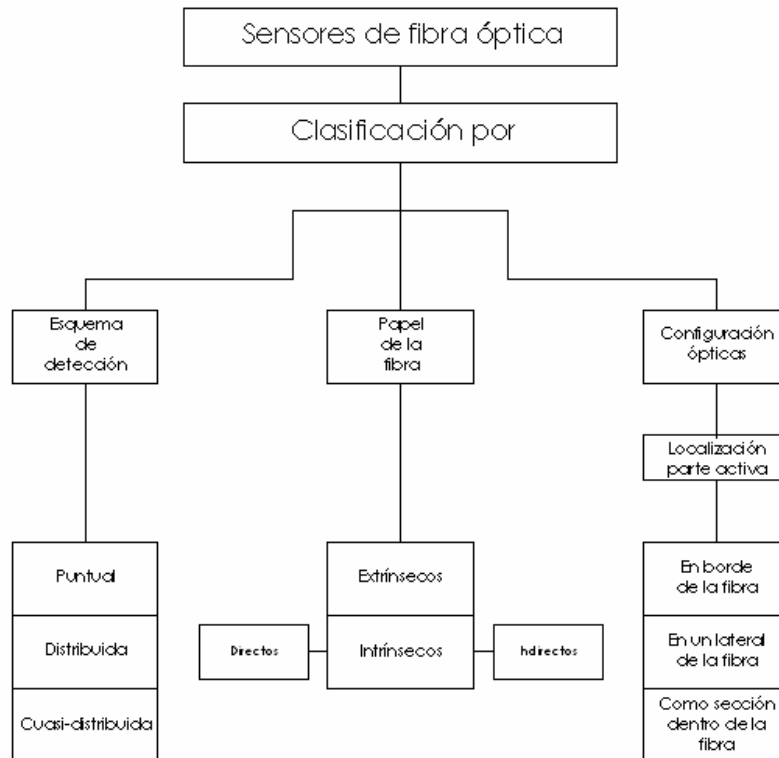


Figura 1.3. Clasificación de los sensores de fibra óptica

### 1.2.2.- Tecnologías de fibra óptica

Para el diseño y utilización de sensores de fibra óptica existen en el mercado una gran variedad de fibras que van desde las monomodo (Figura 1.4 (a)), que permiten la propagación de un número pequeño de modos dentro de la fibra, a las multimodo (Figura 1.4 (b)), que permiten la propagación de muchos modos, incluso varios cientos, por lo que proporcionan una fuente incoherente de luz a partir de la fuente original. Además, existen fibras que preservan la polarización. Todos estos tipos de fibras se han utilizado en la fabricación de sensores ópticos [7].

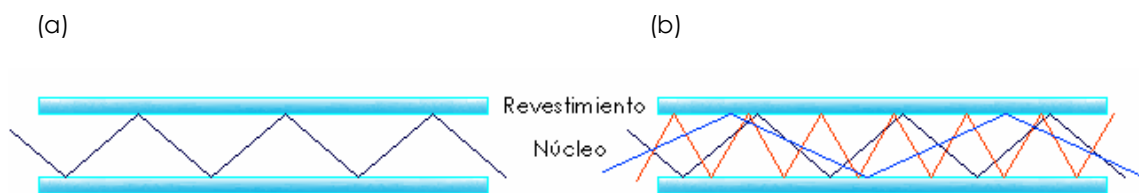


Figura 1.4. Tipos de fibras ópticas: (a) Monomodo, (b) Multimodo [8]

Las fibras ópticas multimodo son los más comunes y las más convenientes de emplear, dado que proporcionan un acoplamiento más sencillo de la luz procedente de fuentes, como pueden ser las halógenas que suministran espectros anchos de luz. Entre las ventajas del diseño de sensores de fibra óptica se incluyen [7]:

- a) Fibras de telecomunicaciones baratas.

- b) Fuentes infrarrojas disponibles.
- c) Amplio rango de detectores: dispositivos p-i-n, fotodiodos de avalancha, etc.
- d) Disponibilidad de nuevos sistemas ópticos u ópticos integrados.

Sin embargo, existen una serie de problemas que hacen que su comportamiento no sea ideal:

- a) Las fibras de telecomunicaciones son a menudo inapropiadas para su aplicación como sensores ya que necesitan aperturas numéricas mayores; las fibras especiales son caras por su producción en pequeñas tiradas; las fibras con mayores diámetros son caras y poco flexibles.
- b) Las fibras de telecomunicaciones tienen un rango de temperatura limitado: típicamente el límite superior está en 100-150 °C mientras que muchas aplicaciones requieren temperaturas mayores de 200 °C.
- c) Las fibras dopadas son caras y limitadas en dopantes disponibles, que están regidos por las necesidades en telecomunicaciones (Er, Nd).
- d) Las pérdidas por curvatura de la fibra afectan a sensores basados en medidas de intensidad.
- e) Las fuentes láser son a menudo difíciles de acoplar con las fibras ópticas: muchos diodos láser o LEDs tienen ángulos de emisión anchos y numerosos láseres proporcionan una potencia limitada en las bandas útiles.
- f) Muchas fuentes láser en el visible medio o el infrarrojo son grandes, caras e inadecuadas para el uso y acoplamiento con fibras.
- g) Las fibras láser, prometedoras como fuentes, son caras y son, principalmente, infrarrojas o rojas, o se requiere un equipo complejo de doblado de frecuencia.
- h) Los métodos de acoplamiento mecánicos en sensores extrínsecos pueden ser complejos o no fiables, especialmente con cambios medioambientales.
- i) Necesidad de montaje a mano de los sensores: alto coste asociado a muchos de ellos.
- j) Es necesario una formación para el personal para familiarizarse con las nuevas técnicas.

Por todo ello, para aprovechar al máximo de las ventajas y disminuir al mínimo los inconvenientes, un sensor debería [7]:

- a) Operar de forma intrínseca para evitar acopladores.
- b) No mostrar problemas con los niveles de potencia: suficientes fotones para una detección con bajo ruido.

- c) Usar fibra de telecomunicaciones y minimizar la necesidad y el número de acopladores.
- d) Operar en un rango de temperaturas  $T < 150$  °C.
- e) Insensible a cualquier otro parámetro, en la medida de lo posible.
- f) Barato y fácil de fabricar automáticamente.

### 1.2.3.- Detección de COVs

Un gran número de métodos se han empleado para la determinación de COVs a bajas concentraciones. Se extienden desde los métodos clásicos como cromatografía de gases hasta los más actuales como los sensores de fibra óptica. La cromatografía es una técnica muy desarrollada, con límites de detección muy bajos; sin embargo, no permite la detección continua de los compuestos en los focos de emisión. Por ello, la aplicación de los sensores de fibra óptica tiene un desarrollo exponencial [9-18].

Para mejorar la sensibilidad de los sensores de fibra óptica se han depositado diversas membranas poliméricas hidrófobas [14-16], con el fin de inmovilizar los COVs. Entre los materiales empleados destacan el polidimetilsiloxano (PDMS) [9-12, 17], acrilosiloxano [17], metilfenilsiloxano [18], teflón [12] y polisiloxanos sintetizados a partir de tetraetoxisilano (TEOS) [14-16]. Monolitos de xerogel basados en polisiloxano dopados con grupos metilo se han utilizado con éxito para detectar benceno en concentraciones de 60 ppb [19].

Los xerogeles sintetizados empleando como precursor sólo TEOS muestran mayor sensibilidad que cuando se dopan con cadenas Ti-O-Ti [15]. Por otra parte, elementos sensores preparados a partir de xerogel híbridos de fenilsiloxano presentan mayor sensibilidad que los preparados con TEOS [16].

La sensibilidad de los sensores de fibra óptica puede aumentarse reduciendo el diámetro del núcleo de la fibra [13], curvando las fibras [9, 10, 12], o excitando las fibras rectas mediante un haz colimado inclinado [14-18]. Los haces colimados que inciden de forma angular en la fibra han sido utilizados para el desarrollo de sensores de benceno y tolueno [12, 14-16].

El desarrollo de compuestos organometálicos que pueden retener de forma reversible COVs ha creado nuevas oportunidades en los sensores de fibra óptica. Los primeros compuestos organometálicos capaces de adsorber COVs fueron sintetizados a partir de paladio (Pd) y platino (Pt) por Nagel en 1988. También se han utilizado otros compuestos organometálicos de oro y plata, cuya fórmula empírica es  $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4L_2]_n$ , donde L puede ser N, O, P,  $C=C$  o  $C\equiv C$  [20]. Algunos de estos compuestos se han utilizado para detectar COVs como metanol, etanol, ácido acético [21, 22] o acetona [23].

El grupo de investigación de Química Inorgánica de la UPNA en colaboración con el grupo de investigación del profesor M. Laguna (ICMA) y del profesor I. Matías del departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica de la UPNA, ha desarrollado durante los últimos años sensores de fibra óptica que emplean xerogeles silíceos sintetizados a partir de TEOS [24, 25].

Estos elementos sensores presentan buena sensibilidad en presencia de tolueno y derivados halogenados, pero no responden de forma discernible en presencia de vapores de metanol y etanol. También se inmovilizaron los compuestos organometálicos  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_{14}\text{H}_{10})]_n$  [24] y  $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{bipy})_2]_n$  [25] sobre los xerogeles síliceos que actúan como soporte. El primero de ellos respondió frente a etanol y metanol en fase vapor [24]. El segundo obtuvo mayor sensibilidad que el elemento sensor preparado con el xerogel síliceo únicamente frente a metanol, etanol, isopropanol, butanoamina y ciclohexano [25].

Este proyecto de investigación estudia el efecto de la porosidad y la polaridad superficial en la respuesta de los elementos sensores en presencia de COVs. Cuando el material síliceo se sintetiza a pH alcalino, el tamaño de poro es mayor que cuando se realiza la síntesis a pH ácido. La preparación de xerogeles empleando como precursores materiales híbridos, como el metiltrietoxisilano (MTEOS) permite modificar la polaridad e hidrofobicidad superficial de la capa de xerogel debido al carácter apolar del grupo metilo.

### 1.3.- Xerogeles síliceos. Proceso sol-gel

Un material síliceo obtenido mediante el proceso sol-gel puede actuar como elemento sensor [26]. La tecnología sol-gel permite preparar, a temperatura ambiente, matrices inorgánicas de porosidad controlada de óxidos, con idéntica composición que los vidrios, mediante la sustitución de los procedimientos de fusión tradicionales por polimerización de hidróxidos de metales y semimetales, éteres orgánicos (alcóxidos) o ésteres [27]. Estos materiales son muy apropiados para la preparación de soportes porosos en la fabricación de sensores químicos debido a sus propiedades ópticas, físicas y estructurales. Se trata de materiales con excelente transparencia, relativa baja fluorescencia intrínseca, elevada rigidez física, estabilidad química, fotoquímica, biodegradacional y térmica, similar índice de refracción al de la fibra óptica, evitando así pérdidas por reflexión, además que no experimentan deformaciones ni lavados apreciables en la fase sensora al ser sumergidos, tanto en medios orgánicos como en disoluciones acuosas. Por otra parte son materiales con una gran área superficial y alta porosidad. Estas características los hacen apropiados como soportes para sensores de fibra óptica.

Además del campo de los soportes para fabricar sensores ópticos en el cual se enmarca nuestra investigación, el proceso sol-gel, posee otras múltiples aplicaciones tales como la producción de recubrimientos, preparación de materiales de composición híbrida orgánica-inorgánica, catalizadores [28], adsorbentes de colorantes orgánicos utilizando xerogeles porosos [29], fabricación de membranas [30] o materiales con propiedades ópticas predeterminadas [31].

El proceso sol-gel incluye la evolución de una red inorgánica a través de la formación de un sol que se define como una suspensión estable de partículas sólidas (fase dispersa) en el seno de un fluido (fase continua). Las partículas, de mayor densidad que el fluido, deben tener carga eléctrica y ser suficientemente pequeñas para que las fuerzas repulsivas sean mayores

que las gravitatorias. Cuando alcanzan un peso suficiente, sedimentan. Si a través de la policondensación del sol se forma una red continua, el sol es capaz de mantener la forma por sí mismo, entonces se dice que se ha formado un gel. Un gel es una red sólida que presenta cierta rigidez y elasticidad limitada únicamente por el tamaño del recipiente que lo contiene. Sometido a un esfuerzo puede deformarse plásticamente y adaptarse a una nueva forma.

La Figura 1.5 muestra esquemáticamente las etapas del proceso sol-gel. Los geles inorgánicos se sintetizan usualmente en disolución a partir de un precursor que contiene el catión presente en el sol o gel final, como en el caso de los precursores TEOS y MTEOS representados en la Figura 1.6.

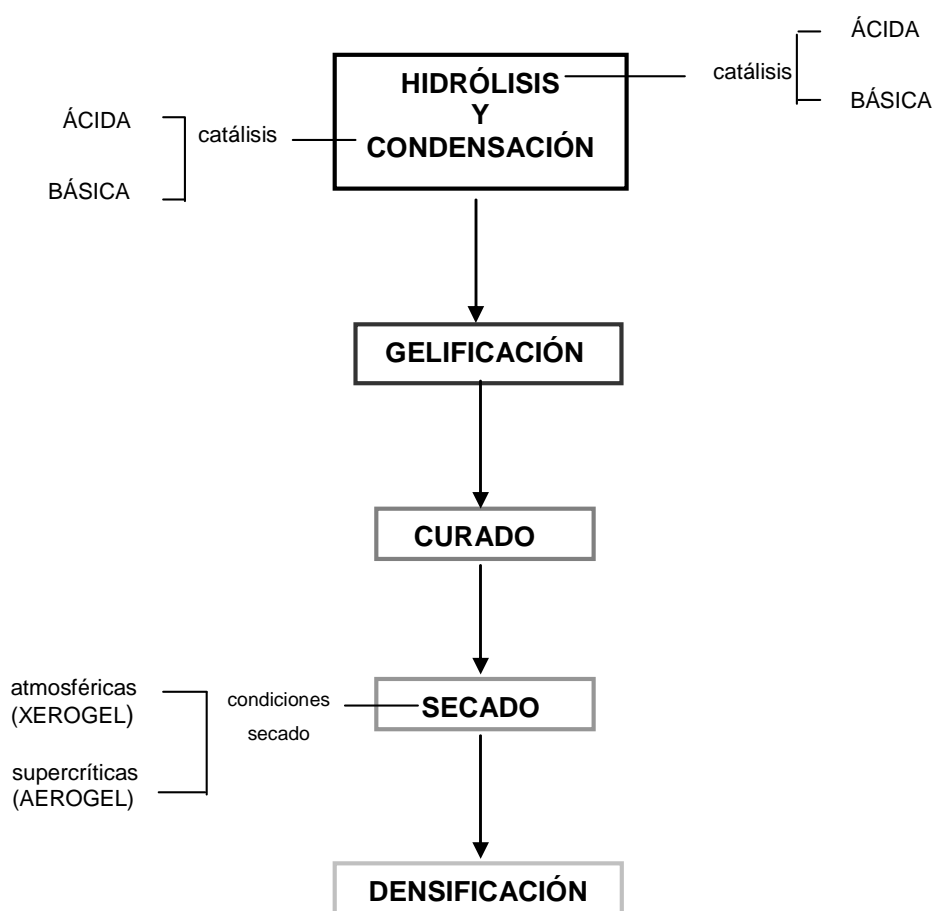


Figura 1.5. Esquema de las etapas del proceso sol-gel.

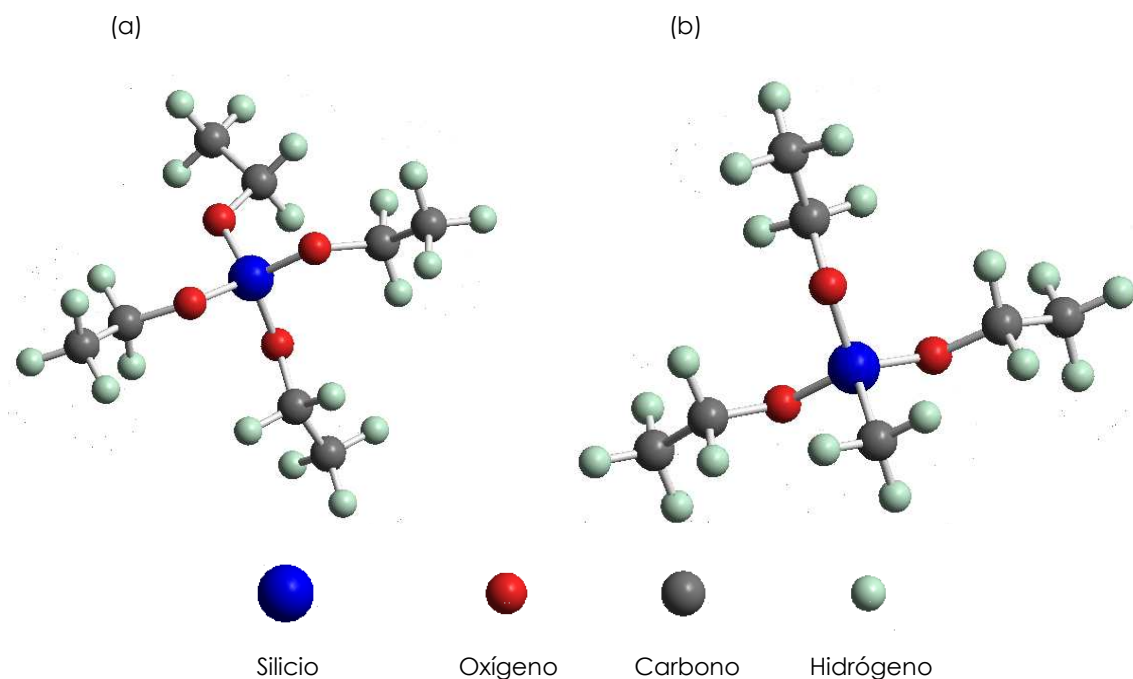


Figura 1.6. Moléculas de los precursores: (a) TEOS, (b) MTEOS

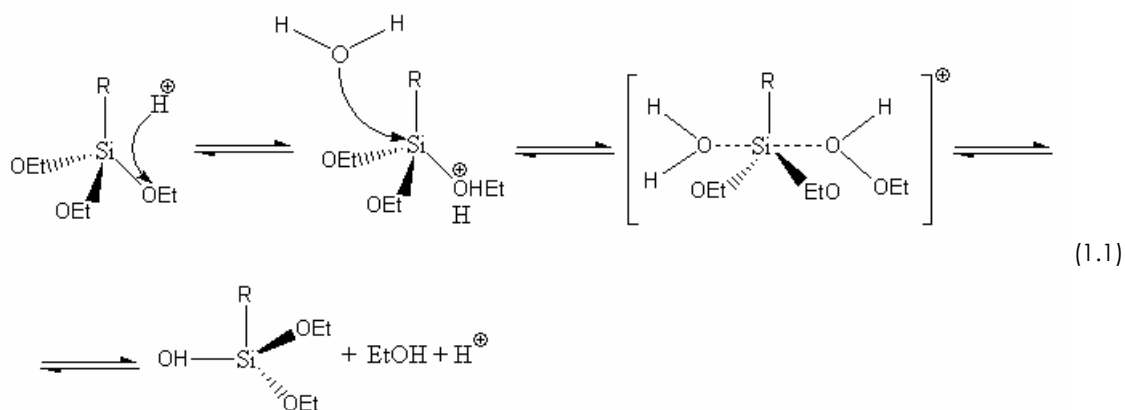
En general, cuando el precursor es inmiscible en agua, es necesario adicionar otro disolvente que debe elegirse en función de la naturaleza del precursor. En el caso de los alcóxidos, el alcohol formado en la etapa de condensación suele ser la elección preferente ya que, al ser producto de la hidrólisis, impide la formación de productos secundarios por esterificación. El precursor, total o parcialmente hidrolizado, sufre reacciones de condensación que posibilitan la formación de la red tridimensional.

La cinética de la hidrólisis y la condensación determinan la estructura del gel. Su estudio es complejo porque ambos procesos se dan simultáneamente y en presencia de otras especies que pueden afectar a los equilibrios. Además, las potenciales reacciones de condensación e hidrólisis son varias, cada una con su propia constante cinética. Las reacciones se pueden acelerar o frenar con el catalizador correspondiente. A pH ácido, las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas (materiales microporosos), mientras que a pH básico las partículas aumentan de tamaño (materiales mesoporosos). Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede ser completa o parcial cuando el precursor está parcialmente hidrolizado [32].

#### *Hidrólisis del precursor*

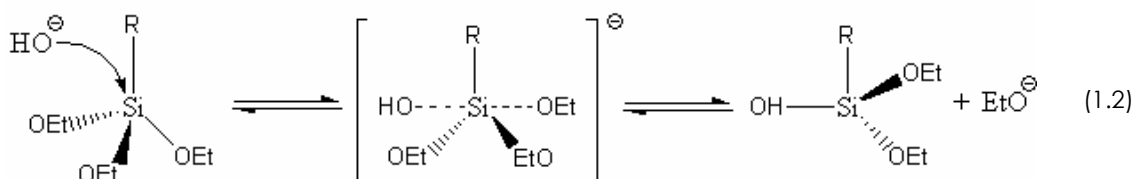
La etapa de hidrólisis puede ser catalizada en un medio ácido o básico. En el mecanismo de reacción para la hidrólisis de los precursores TEOS y MTEOS en medio ácido (Ec 1.1), el protón ataca al oxígeno del grupo alcoxi, modificando la distribución electrónica, y una molécula de agua actúa sobre el átomo de silicio con carga parcial positiva.

Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis está favorecida, formándose pequeños oligómeros con grupos silanoles hidrolizados susceptibles de condensación [27].



donde  $R = \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$  para TEOS y  $R = \text{CH}_3$  para MTEOS.

En el mecanismo de reacción para la hidrólisis de los precursores TEOS y MTEOS en medio alcalino (Ec 1.2), el grupo hidroxilo -muy nucleófilo- ataca al átomo de silicio, con carga parcial positiva, formándose un estado de transición pentavalente. Contrariamente a la catálisis ácida, en condiciones alcalinas la hidrólisis es el paso limitante de la velocidad de gelificación. Inicialmente, se forman oligómeros poco hidrolizados [27].

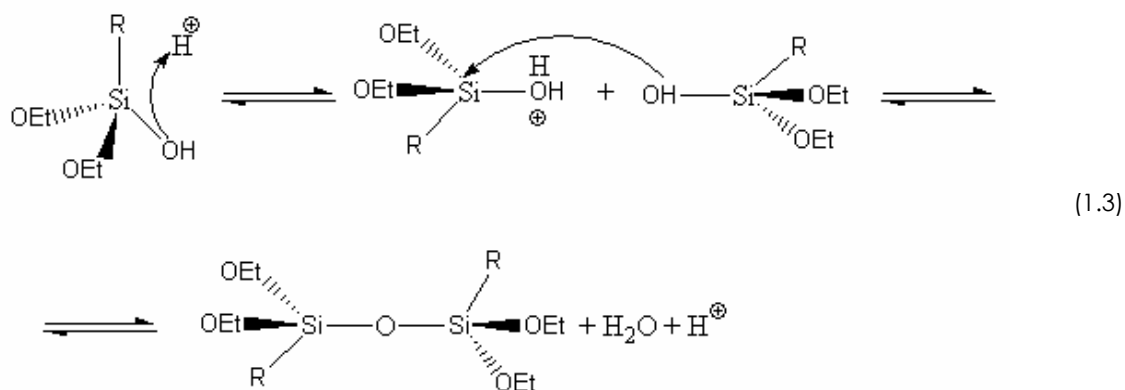


donde  $R = \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$  para TEOS y  $R = \text{CH}_3$  para MTEOS.

Además del pH, los factores que más influyen en la cinética de hidrólisis son la naturaleza del catalizador, del precursor y del disolvente, la relación molar disolvente: precursor, y la temperatura.

#### Condensación de las especies hidrolizadas

En la reacción de condensación se forma rápidamente un intermedio cargado (por reacción con protones o hidroxilos) y, posteriormente, un ataque lento de otra especie de silicio neutra sobre el intermedio. La condensación se puede desarrollar con producción de una molécula de baja masa molecular como agua o alcohol. En el mecanismo de reacción de condensación con producción de agua en medio ácido tenemos la siguiente reacción (Ec. 1.3) [27].



donde  $R = \text{O-CH}_2\text{-CH}_3$  para TEOS y  $R = \text{CH}_3$  para MTEOS.

En una condensación catalizada en medio ácido, donde el estado de transición está cargado positivamente, el primer paso de hidrólisis es el más rápido, y el producto de éste primer paso sufre también la condensación más rápida. Según avanzan ambas reacciones disminuye la velocidad de éstas.  $(\text{RO})_3\text{SiOH}$  condensa más rápidamente que  $(\text{RO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ , y éste a su vez más rápidamente que  $(\text{RO})\text{Si}(\text{OH})_3$ . Como resultado, inicialmente se forma una red abierta poco ramificada, que continúa sufriendo hidrólisis y entrecruzamiento (Figura 1.7). Se obtienen pequeños clusters que conducen a una red polimérica con poros de pequeño tamaño [27].

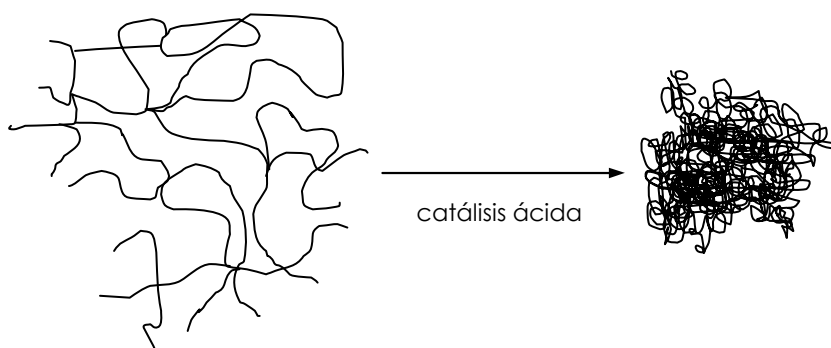
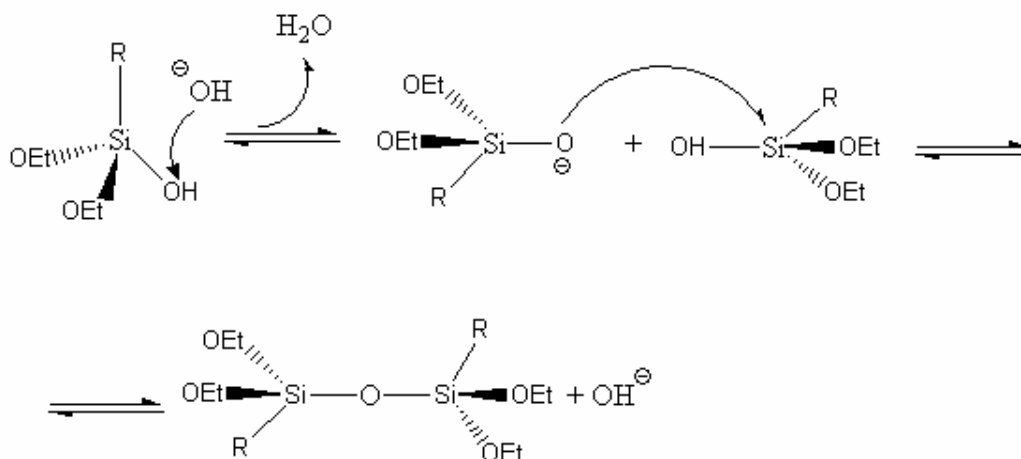


Figura 1.7. Estructura del gel para un proceso catalizado en medio ácido.

En el mecanismo de reacción de condensación con producción de agua en medio alcalino [33] (Ec. 1.4). Igual que en la etapa de hidrólisis, la velocidad de condensación depende de factores electrónicos y estéricos.





donde R = O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> para TEOS y R = CH<sub>3</sub> para MTEOS.

En una condensación catalizada en medio alcalino, donde el intermedio de reacción está cargado negativamente, el primer paso de la hidrólisis es el más lento. Según avanza la reacción las hidrólisis siguientes se producen cada vez a mayor velocidad, siendo las especies completamente hidrolizadas las que sufren reacciones de condensación más rápidas. En consecuencia, inicialmente se obtienen partículas muy entrecruzadas que dan geles formados por partículas interconectadas como muestra la Figura 1.8, y en consecuencia, con poros de mayor tamaño [27].

Como consecuencia de la hidrólisis y condensación de los precursores, se forma un sol. La condensación de las partículas coloidales que constituyen el sol deriva en la obtención de un gel.

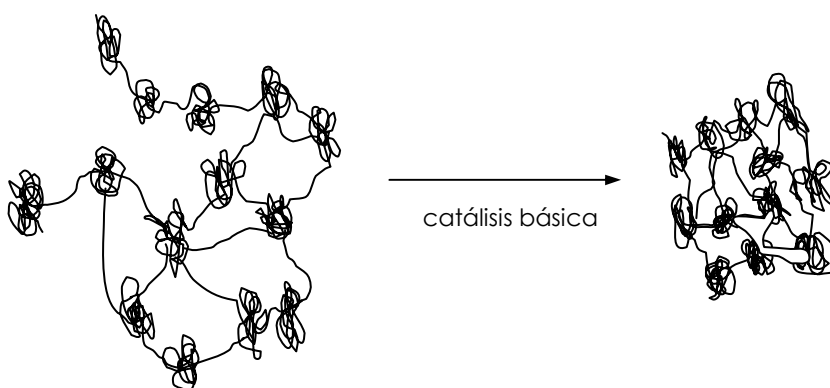


Figura 1.8. Estructura del gel para un proceso catalizado en medio básico.

#### Etapa de gelificación

La gelificación tiene lugar cuando se produce un incremento abrupto de la viscosidad. El tiempo de gelificación se detecta fácilmente de modo cualitativo, pero su caracterización

analítica es compleja. La Figura 1.9 muestra un ejemplo de la evolución de la viscosidad y la elasticidad con el tiempo.

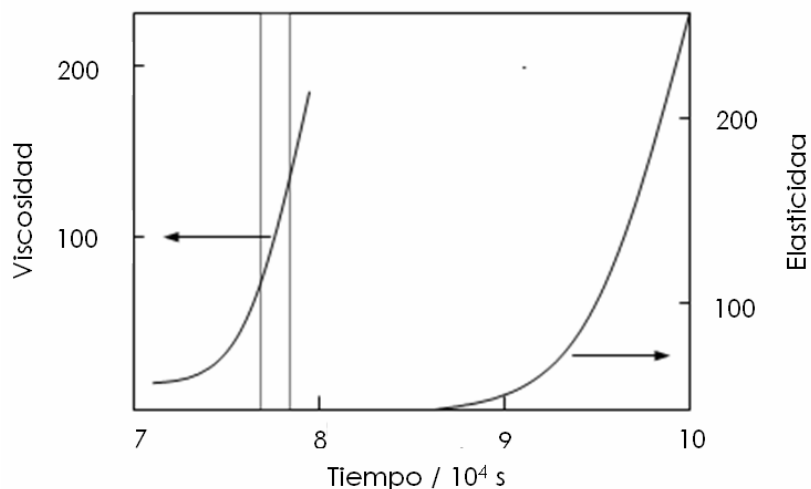


Figura 1.9. Ejemplo de la evolución de la viscosidad y la elasticidad en función de la gelificación.

Los factores que más influyen en el tiempo de gelificación,  $t_g$ , son: pH, temperatura, naturaleza y concentración del catalizador, del disolvente, del precursor, relación molar agua: precursor y precursor: disolvente.

#### *Etapas de curado*

El procedimiento de curado consiste en mantener el gel inmerso en un medio líquido, de modo que se producen reacciones de entrecruzamiento. El curado fortalece el gel, aumentando su resistencia al craqueo [33].

#### *Etapas de secado*

Cuando un alcogel se seca bajo condiciones atmosféricas el producto resultante se denomina xerogel. Cuando el mismo alcogel es secado bajo condiciones supercríticas, el material resultante se denomina aerogel [33].

#### *Etapas de densificación*

La estabilización química del gel implica la disminución del número de grupos silanoles superficiales, de modo que se imposibilita una posterior rehidroxilación de la superficie. También supone la reducción del área superficial hasta un valor que permita su uso a la temperatura deseada, sin que se produzcan cambios estructurales. Ambos procedimientos de estabilización tienen lugar de modo simultáneo [33].

#### 1.4.- Sensores de fibra óptica en reflexión. Fundamento teórico.

Los sensores de fibra óptica en reflexión, se basan en un elemento sensor depositado sobre el extremo de la fibra, que suele ser una película delgada que actúa como una cavidad óptica donde la interfase fibra – xerogel, nos da el primer espejo, mientras que el segundo es proporcionado por el extremo del xerogel y que está en contacto con el ambiente (interfase xerogel – medio) como se puede ver en la Figura 1.10.



Figura 1.10. Esquema de la estructura de un sensor a reflexión

En presencia del analito, ubicado en la celda de medida, se induce la adsorción de sus moléculas dentro del elemento sensor, que además interaccionarán con él. Esta interacción puede aumentar la luz dispersada en la interfase y, además, puede provocar un cambio en el índice de refracción y en las dimensiones físicas del film, que conducirán a la modulación de la intensidad de luz reflejada por la fibra. La reflectancia del elemento sensor se puede expresar de la siguiente manera (Ec 1.5) [18, 34]:

$$R = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \cdot e^{-i\tilde{k}_{film}}}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot e^{-i\tilde{k}_{film}}} \right|^2 \quad (1.5)$$

con

$$r_{12} = \frac{n_f - \tilde{n}_{film}}{n_f + \tilde{n}_{film}}; r_{23} = \frac{\tilde{n}_{film} - n_{ext}}{\tilde{n}_{film} + n_{ext}}$$

Los coeficientes  $r_{12}$  y  $r_{23}$  representan la reflectividad en las dos interfases, fibra – xerogel, para  $r_{12}$  y xerogel – ambiente, para  $r_{23}$ .  $n_f$  y  $n_{ext}$  son los índices de refracción de la fibra y del medio de estudio y  $\tilde{n}_{film}$  es el índice complejo de film representado por la siguiente ecuación (Ec 1.6):

$$\tilde{n}_{film} = n - i \cdot k \quad (1.6)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del film (parte real) y  $k$  es la constante de proporcionalidad (parte imaginaria).

Además, el coeficiente  $\tilde{k}_{film}$  se define mediante la siguiente expresión (Ec 1.7):

$$\tilde{k}_{film} = \frac{2\pi \cdot (2 \cdot \tilde{n}_{film} \cdot d_{film})}{\lambda} = \frac{4\pi \cdot n \cdot d_{film}}{\lambda} - i \frac{4\pi \cdot k \cdot d_{film}}{\pi} = \beta_{film} - i\alpha \cdot d_{film} \quad (1.7)$$

En la Ecuación 1.7,  $\lambda$  representa la longitud de onda y  $d_{film}$  es el espesor del film. Si se sustituye  $\tilde{n}_{film}$ , obtenemos la segunda igualdad (Ec. 1.7), que agrupándola llega a la expresión final (Ec. 1.7.), donde solo nos queda decir que  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del elemento sensor.

Por tanto, a raíz de estas expresiones, la modulación de intensidad reflejada se puede deber a distintos efectos:

- a) Absorción de radiación por el analito adsorbido en el elemento sensor.
- b) Cambios en la señal de radiación dispersada.
- c) Variaciones en el índice eficaz de refracción del elemento sensor.
- d) Variaciones dimensionales de film.

Todo ello, puede expresar un cambio en la reflectancia como (Ec 1.8):

$$\Delta R = \left( \frac{\partial R}{\partial \alpha} \right) \cdot \Delta \alpha + \left( \frac{\partial R}{\partial n} \right) \cdot \Delta n + \left( \frac{\partial R}{\partial d_{film}} \right) \cdot \Delta d_{film} = S_{\alpha} \cdot \Delta \alpha + S_n \cdot \Delta n + S_d \cdot \Delta d_{film} \quad (1.8)$$

donde  $S_{\alpha}$ ,  $S_n$ ,  $S_d$  representan las sensibilidades de reflectancia frente a las variaciones de coeficiente de absorción, índice de refracción y espesor del film, respectivamente.

En definitiva, el cambio de reflectancia, es un complejo mecanismo, debido a las múltiples variables que influyen en él, como son la geometría y propiedades ópticas del film.

## 1.5.- Objetivos

A la vista de lo expuesto en este apartado, es necesario continuar con el desarrollo de sensores de fibra óptica basados en films de xerogeles silíceos porosos, para la detección de compuestos orgánicos volátiles. El objetivo general de este trabajo de investigación es evaluar el efecto de la textura porosa y polaridad de los xerogeles silíceos en la sensibilidad y reproducibilidad de elementos sensores en presencia de compuestos orgánicos volátiles. Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Analizar el rendimiento del sistema óptico.

2. Preparar sensores de fibra óptica que empleen como elemento sensor xerogeles síliceos con diferente textura porosa y polaridad.
3. Estudiar la relación señal – ruido para determinar las zonas del espectro visible de mayor sensibilidad.
4. Medir y comparar la respuesta de los elementos sensores estudiados frente a diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano.
5. Determinar la eficacia en la respuesta empleando fibras ópticas biseladas.

## Referencias

1. Navaladian S, Janet CM, Viswanathan B, Viswanath RP. **On the possible treatment procedures for organic contaminants.** *Photo/electrochemistry & photobiology in the environment, energy and fuel* 2007;1:1-51.
2. Peñuelas J, J.. L. **La emisión de compuestos orgánicos volátiles por las plantas mediterráneas.** *Ecosistemas XI* 2002.
3. European, Environment, Agency. In.
4. **Directiva Europea 2001/81/CE.** 2001.
5. Report ET. **Reporting by the Member States under Directive 2001/81/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2001 on national emission ceilings for certain atmospheric pollutants.** N° 9 / 2008. **NEC Directive Status Report 2007.** In.
6. Elosua C, Barriain U, Matias JR, Arregui FJ, Luquin A, Laguna M. **Volatile alcoholic compounds fibre optic nanosensor.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 2006,115:444-449.
7. Díaz Herrera N. **Desarrollo de sensores de fibra óptica para el control "in-situ" de parámetros físicos del medio acuático.** Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2005:213.
8. Serrano Orozco JM. **Fibras ópticas y redes de comunicación.** Barcelona: Universidad Politécnica de Cataluña; 2003.
9. Burck J, Mensch M, Kramer K. **Field experiments with a portable fiber-optic sensor system for monitoring hydrocarbons in water.** *Field Analytical Chemistry and Technology* 1998,2:205-219.
10. Burck J, Schlagenhof M, Roth S, Mathieu H. **Kinetic evaluation method for SPME-NIR measurements of analytes with long equilibration time.** *Field Analytical Chemistry and Technology* 2001,5:131-142.
11. Blair DS, Burgess LW, Brodsky AM. **Evanescent fiber optic chemical sensor for monitoring volatile organic compounds in water.** *Analytical Chemistry* 1997,69:2238-2246.
12. Schwotzer G, Latka I, Lehmann H, Willsch R. **Optical sensing of hydrocarbons in air or in water using UV absorption in the evanescent field of fibers.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 1997,38:150-153.

13. Ives JT, Doss HM, Sullivan BJ, Stires JC, Bechtel JH. **Fiber optic immunosensors to monitor small molecule analytes in groundwater.** *Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors X* 1999,3540:36-44.
14. Abdelghani A, Chovelon JM, Jaffrezic-Renault N, Lacroix M, Gagnaire H, Veillas C, et al. **Optical fibre sensor coated with porous silica layers for gas and chemical vapour detection.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 1997,44:495-498.
15. Abdelmalek F, Lacroix M, Chovelon JM, Jaffrezic-Renault N, Berkova D, Matejec V, et al. **Consequences of TiO<sub>2</sub> doping on the optical properties of porous silica layers coated on silica optical fibers.** *Thin Solid Films* 1999,340:280-287.
16. Abdelmalek F, Chovelon JM, Lacroix M, Jaffrezic-Renault N, Matejec V. **Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 1999,56:234-242.
17. Matejec V, Berkova D, Chomat M, Zabrodsky M. **Detection of toluene by using specially coated PCS fibers excited by an inclined collimated beam.** *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 2002,21:217-221.
18. Matejec V, Chomat M, Berkova D, Mrazek J, Ardeleanu R, Harabagiu V, et al. **Detection of toluene dissolved in water by using PCS fibers excited by an inclined collimated beam.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 2003,90:204-210.
19. Calvo-Munoz ML, Truong TT, Tran-Thi TH. **Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 2002,87:173-183.
20. Uson R, Laguna A, Laguna M, Manzano BR, Jones PG, Sheldrick GM. **Synthesis and Reactivity of Bimetallic Au-Ag Polyfluorophenyl Complexes - Crystal and Molecular-Structures of [(Auag(C<sub>6</sub>f<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Sc<sub>4</sub>h<sub>8</sub>))N] and [(Auag(C<sub>6</sub>f<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>h<sub>6</sub>))N].** *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1984:285-292.
21. Terrones SC, Aguado CE, Bariain C, Carretero AS, Maestro IRM, Gutierrez AF, et al. **Volatile-organic-compound optic fiber sensor using a gold-silver vapo-chromic complex.** *Optical Engineering* 2006,45.
22. Bariain C, Matias IR, Fdez-Valdivielso C, Elosua C, Luquin A, Garrido J, Laguna M. **Optical fibre sensors based on vapo-chromic gold complexes for environmental applications.** *Sensors and Actuators B-Chemical* 2005,108:535-541.
23. Luquin A, Bariain C, Vergara E, Cerrada E, Garrido J, Matias IR, Laguna M. **New preparation of gold-silver complexes and optical fibre environmental sensors based on vapo-chromic [Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(phen)<sub>2</sub>](n).** *Applied Organometallic Chemistry* 2005,19:1232-1238.
24. Bezunartea M. **Sensor de fibra óptica de Au<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) soportado mediante el proceso sol-gel para la detección de compuestos orgánicos volátiles.** Pamplona: Universidad Pública de Navarra; 2007:96.
25. De Vicente P. **Sensores de fibra óptica para la detección de compuestos orgánicos volátiles basados en filmes de xerogeles síliceos porosos.** Pamplona: Universidad Pública de Navarra; 2008:87.
26. Elosua C, Matias IR, Bariain C, Arregui FJ. **Volatile organic compound optical fiber sensors: A review.** *Sensors* 2006,6:1440-1465.
27. C.J. Brinker, Scherer GW. **Sol-Gel Science and Technology: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** Academic Press, Boston, MA 1990.
28. Pajonk GM. **Aerogel Catalysts.** *Applied Catalysis* 1991,72:217-266.

29. Wu ZJ, Ahn IS, Lee CH, Kim JH, Shul YG, Lee KT. **Enhancing the organic dye adsorption on porous xerogels.** *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2004,240:157-164.
30. Emmerling A, Gross J, Gerlach R, Goswin R, Reichenauer G, Fricke J, Haubold HG. **Isothermal Sintering of Sio<sub>2</sub>-Aerogels.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 1990,125:230-243.
31. J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials*, Taylor & Francis, Londres 2001.
32. Cherif K, Mrazek J, Hleli S, Matejec V, Abdelghani A, Chomat M, et al. **Detection of aromatic hydrocarbons in air and water by using xerogel layers coated on PCS fibers excited by an inclined collimated beam.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003,95:97-106.
33. Estella J. **Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol - gel. Aplicación en sensores de fibra óptica.** Pamplona: Universidad Pública de Navarra; 2009:235.
34. Consales M, Crescitelli A, Penza M, Aversa P, Veneri PD, Giordano M, Cusano A. **SWCNT nano-composite optical sensors for VOC and gas trace detection.** *Sensors and Actuators B: Chemical* 2009,138:351-361.





## 2.- Materiales y métodos experimentales

Este capítulo incluye en un primer apartado la preparación de los xerogeles y las técnicas utilizadas para su caracterización: espectroscopía infrarroja y adsorción de  $N_2$  a 77 K. En un segundo apartado se aborda la preparación de los sensores de fibra óptica. Se han utilizado dos tipos de elementos sensores, uno sintetizado a pH 4.5 y otros dos a pH 10. En el tercer apartado se detalla el dispositivo de medida que consta de una cámara que trabaja a vacío en un sistema a volumen constante. Finalmente, se explica la puesta en marcha y adquisición de datos.

### 2.1.- Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Para este proyecto fin de carrera se han seleccionado como compuestos orgánicos volátiles de interés los que se muestran en la Figura 2.1. Pertenecen a diferentes familias de COVs, como derivados halogenados, cetonas, alcoholes e hidrocarburos y son los siguientes: Diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), Acetona ( $CH_3(CO)CH_3$ ), metanol ( $CH_3OH$ ) y ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), respectivamente y sus propiedades físicas y químicas se encuentran en la Tabla 2.1.

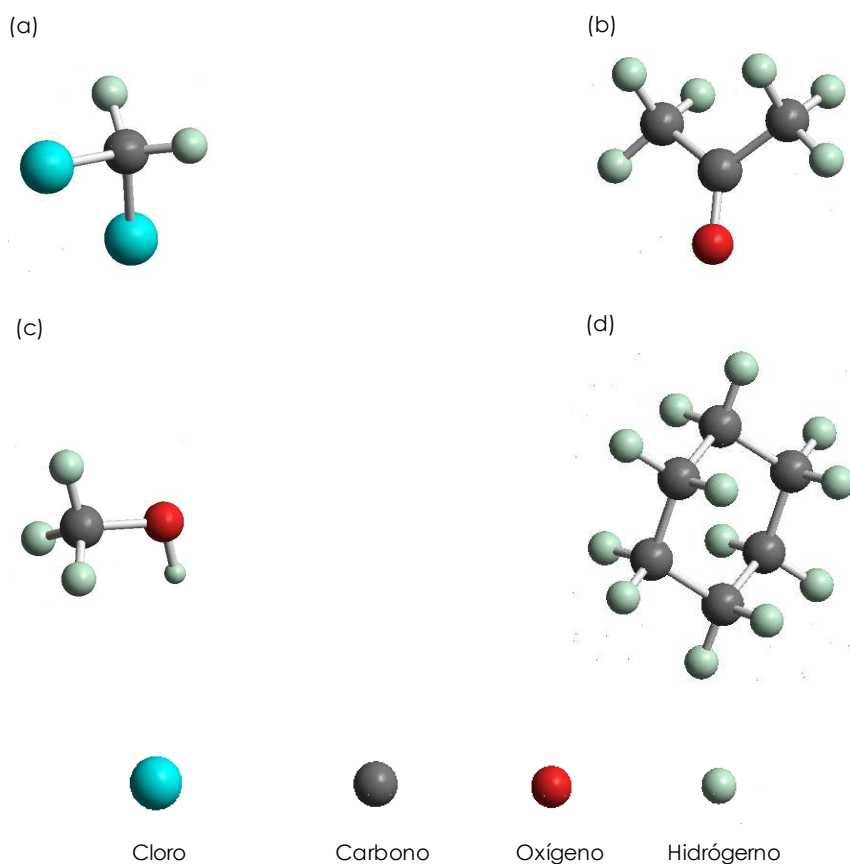


Figura 2.1. Modelos moleculares de (a) Diclorometano, (b) Acetona, (c) Metanol, (d) Ciclohexano.

Tabla 2.1. Propiedades físicas y químicas de los analitos estudiados ( $n$ ,  $\rho$  y  $P_{\text{vapor}}$  corresponden a una temperatura de 293 K; y  $\varepsilon$  a 293 K para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  y 298 K para  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Analito	Fórmula	$n$	$\rho$ (g mL <sup>-1</sup> )	$M$ (g mol <sup>-1</sup> )	$P_{\text{vapor}}$ (mBar)	$\varepsilon(D)$
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.424	1.326	84.90	475	9.08
Acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1.359	0.791	58.08	233	20.70
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	1.329	0.791	32.04	128	32.63
Ciclohexano	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	1.427	0.778	84.16	103	2.02

## 2.2.- Síntesis y caracterización de los xerogeles

### 2.2.1.- Síntesis de los xerogeles

La síntesis de los tres xerogeles síliceos se realizó por el proceso sol-gel. Uno de ellos se sintetizó a pH 4.5 empleando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor. Los otros dos se sintetizaron a pH 10, utilizando en uno de los casos TEOS como precursor y en el otro una mezcla de metiltrietoxisilano (MTEOS) y TEOS, en una relación molar 20:80%.

Para la preparación del xerogel a pH 4.5 se mezclaron TEOS como precursor y etanol absoluto como disolvente en un frasco de vidrio de 50 mL con un diámetro de 35 mm y tapa roscada de plástico. Seguidamente, para facilitar la miscibilidad entre agua y TEOS, se añadió sobre esta disolución inicial, agua gota a gota bajo agitación magnética. Todos los reactivos se adicionaron con micropipetas (Eppendorf Research). La relación molar TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O que se utilizó fue 1:4,75:5,5. Se ajustó el pH de la disolución a 4,5 con HCl 0,05 M como catalizador, que se adicionó de forma controlada con una bureta automática (Metrohm, Mod. 702 SM) [1].

La síntesis de los xerogeles a pH 10 se realizó de forma similar a la anteriormente explicada. Los precursores, TEOS solo o MTEOS/TEOS, se mezclaron con etanol absoluto como disolvente, y se añadió H<sub>2</sub>O gota a gota. La relación molar precursor:EtOH:H<sub>2</sub>O fue 1:6:6 para TEOS [2] y 0.2:0.8:6:6 para la mezcla MTEOS/TEOS. El pH se ajustó a 10 con NH<sub>4</sub>OH 0,5 M, que actúa como catalizador [2]. Posteriormente, se añadió NH<sub>4</sub>F, que desestabiliza las cargas eléctricas de los coloides y acelera la gelificación. Dado que el volumen de ácido y base adicionado fue de  $\mu\text{L}$  se considera despreciable frente al volumen total de la disolución ( $\approx 20$  mL), los cambios en las relaciones molares también se consideran despreciables. Los recipientes con los tres tipos de muestras se cerraron y se dejaron dentro de una estufa a 333 K en agitación orbital constante (SO2 - Bibby smart).

### 2.2.2.- Caracterización de los xerogeles

#### Espectroscopia infrarroja

Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR (Madison, USA). Se registraron dos intervalos del espectro, con dos concentraciones diferentes de muestra. Por un lado, se registró la zona 4000 – 2200 cm<sup>-1</sup> con 2 mg de muestra dispersados en 200 mg de KBr para examinar en mayor detalle la región de los grupos Hidroxilo y enlaces C-H y, por otro

lado se registró el intervalo  $2200 - 400 \text{ cm}^{-1}$  con 0.6 mg de muestra en 200 mg de KBr para evitar la saturación de la señal y facilitar el análisis de la zona de los enlaces del esqueleto siloxánico [1, 3]. Para ello, primero se mezclaron 10.0 mg de muestra con 190 mg de KBr en un mortero de ágata. A continuación, se diluyeron 40.0 mg de la mezcla en 160.0 mg de KBr para preparar las pastillas de 2 mg, y 12 mg de la mezcla en 188.0 mg de KBr para las pastillas de 0.6 mg. Para minimizar la cantidad de agua absorbida, las pastillas se mantuvieron en una estufa a 423 K durante 24 h. Los espectros se registraron con 32 barridos y una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K**

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K se realizaron con un equipo volumétrico de adsorción ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA). Se pesaron con precisión entre 100 y 200 mg de muestra en un tubo de vidrio Pyrex de pared recta. Antes del análisis de adsorción, las muestras se desgasificaron a 423 K, en el puerto de desgasificación un mínimo de 24 h, con un vacío residual inferior a 7  $\mu\text{Bar}$ . Los volúmenes adsorbidos se calcularon la densidad del N<sub>2</sub> líquido,  $0.808 \text{ g cm}^{-3}$ . Para mantener la temperatura de análisis constante a 77 K, se colocó una camisa isoterma alrededor del tubo con la muestra y se sumergió en un Dewar con N<sub>2</sub> líquido. Los datos de adsorción registrados se analizaron con el software del equipo.

### **2.3.- Preparación del elemento sensor**

La fibra óptica fue suministrada por la casa Telnet Redes Inteligentes S.A. Se trata de una fibra multimodo de diámetro de núcleo y cubierta de 62,5 y 125  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La fibra viene en cordones de 10 m de longitud, con conexiones FC/SPC en ambos extremos del cordón. La fibra se corta por el centro de manera que se obtienen dos cordones para la medida en reflexión. La cubierta exterior de color naranja, se extrae con la muesca mayor de una peladora de marca Millar (Cromwell, CT, USA). La envoltura de kevlar de color amarillo que protege al núcleo y el cubierta se pela con unas tijeras. Una segunda protección, también de naturaleza polimérica, se extrae con la muesca pequeña de la peladora antes mencionada. Una vez que el núcleo de la fibra y el cubierta quedan expuestos, se realiza un corte perpendicular con una cortadora de alta precisión Fujikura CT-30 (Figura 2.2 (a)), después la superficie se frota con acetona para limpiar la fibra. En una posterior etapa de la investigación, se realiza un corte en bisel a la fibra de 30° mediante una cortadora a torsión Vytran LDC 200 (Figura 2.2 (b)).

(a)



(b)

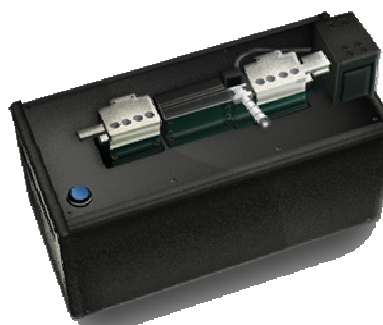


Figura 2.2. Cortadoras para la fibra óptica: (a) Fujikura CT-30, (b) Vytran LDC-200

La preparación de elementos sensores de fibra óptica que respondan en reflexión requiere que el material que cubre la fibra tenga un índice de refracción similar al de la fibra óptica, de modo que no introduzca ruido a la señal en la interfase fibra-soporte. Por otra parte, el material ha de interactuar con el analito. Finalmente, la geometría del soporte ha de ser lo más parecida a la geometría de la fibra, es decir, una superficie homogénea para, de esta manera, minimizar las pérdidas de señal reflejada. Esta condición es más difícil de cumplir.

Para depositar el soporte en la fibra y tratar de que la geometría fuera lo más adecuada posible se adhirió la fibra preparada a una barra metálica colocada de manera perpendicular a la superficie del sol. A continuación, con la ayuda de una plataforma (Figura 2.3) que permite desplazamientos verticales se sumergió la fibra en la suspensión coloidal durante 10 segundos. La deposición se realizó aproximadamente al 85% del tiempo de gelificación: 4 horas 30 minutos para la síntesis a pH 4.5, 50 minutos para la síntesis a pH 10 a partir de TEOS y 30 minutos para el material híbrido MTEOS/TEOS. Una vez depositadas las diferentes películas, las fibras recubiertas se dejaron secar durante una semana a temperatura ambiente ( $297 \pm 3$  K). Una vez transcurrido este tiempo, se analizó la respuesta del sensor en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano.

(a)



(b)



Figura 2.3. Montaje para la fijación del xerogel a la fibra óptica. (a) plataforma de inmersión (b) inmersión de la fibra óptica en alcogel.

La nomenclatura que se utiliza en esta memoria tiene en cuenta el elemento sensor y las condiciones de síntesis (Tabla 2.2): Xerogel (XG); pH (4.5, 10); relación molar de MTEOS (00, 20).

Tabla 2.2. Nomenclatura y condiciones de síntesis de los elementos sensores.

Elemento Sensor	pH	Precursor (%)		Nomenclatura
		MTEOS	TEOS	
Xerogel	4.5	0	100	XG_4.5_00
Xerogel	10	0	100	XG_10_00
Xerogel	10	20	80	XG_10_20

## 2.4.- Dispositivo de medida de COV

El dispositivo de medida (Figura 2.4) está formado por una celda de vidrio, un sistema de vacío e inyección de muestra, un sistema de control de presión y medida de temperatura, y un sistema óptico. La celda de medida, de aproximadamente 1300 cm<sup>3</sup>, es un cilindro con camisa de refrigeración del mismo material que permite trabajar en condiciones isotérmicas, y dos tapas de teflón con varias entradas cada una. Por tres entradas de una de las tapas, y con ayuda de una guía de vidrio, para no rozar los elementos sensores con las paredes de la cavidad, se introducen las fibras. Para conseguir que sea estanco y alcanzar el vacío necesario para las medidas, los orificios se sellaron con una masilla (Bluetack). Los orificios de la segunda tapa incorporan una sonda de temperatura, un sensor de presión y la conexión al sistema de vacío y de dosificación del COV. La celda se encuentra asentada sobre unos soportes en forma de U que, a su vez, van fijados a una base que le confiere la rigidez y estabilidad suficiente para su manejo.

La cámara de medida está conectada al sistema de dosificación de analito, constituido por un matraz de 1000 cm<sup>3</sup> donde se almacena el analito, un conjunto de válvulas y una trampa fría. La elección de un recipiente con un volumen próximo al de la celda (≈1300 cm<sup>3</sup>) facilita el llenado de ésta y mejora los tiempos de respuesta del sensor. La inyección del vapor se realiza mediante una electroválvula (Parker Lucifer, SUI), que permite el paso de vapor de acuerdo con la presión programada y medida con el sensor de presión. Para hacer el vacío, se cuenta con una bombomba (Edwards RV3, UK) que aspira el vapor del interior de la celda permitiendo que ésta vuelva a su estado inicial. Algunos vapores analizados son corrosivos, por ello, se instaló una trampa fría (dewar con nitrógeno líquido) que permite condensar el vapor y apartarlo de la corriente de vacío. El mecanismo también cuenta con dos válvulas, V1 y V2, para realizar los ciclos de ensayo del sensor.

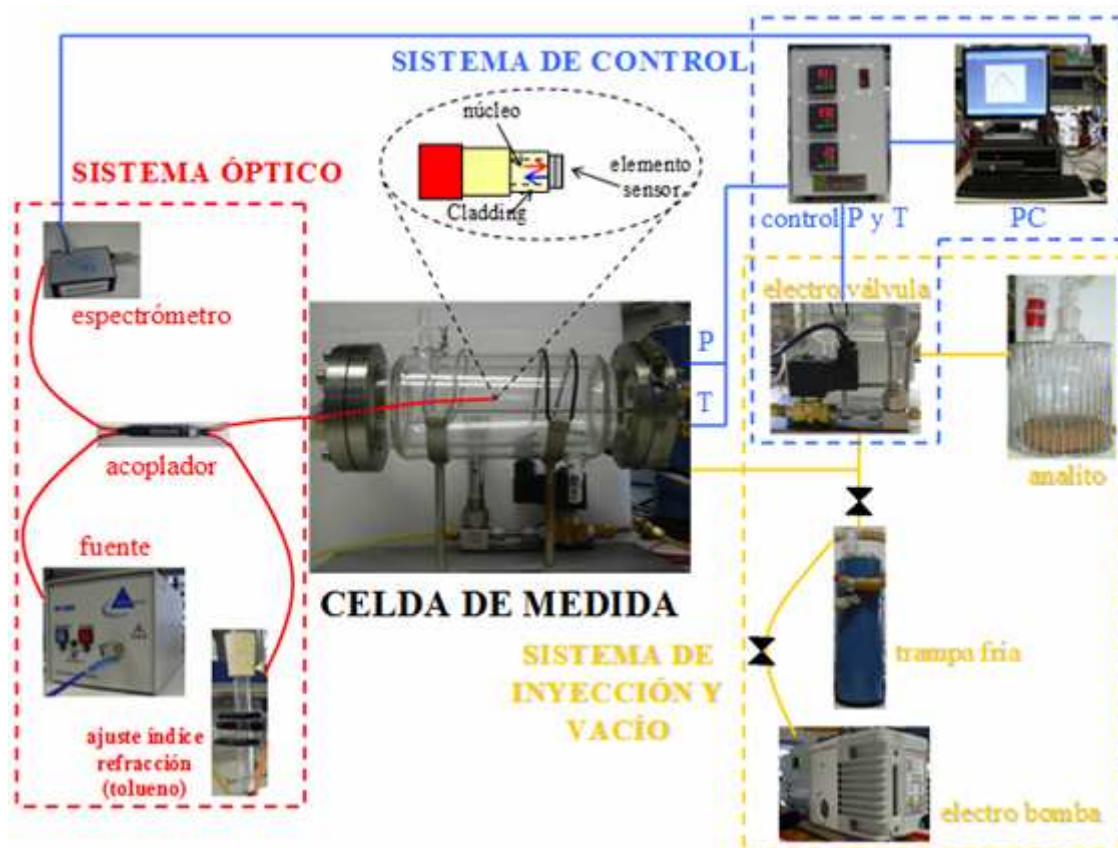


Figura 2.4. Esquema del montaje experimental

Un controlador electrónico gobierna la electroválvula que permite la inyección de vapor al interior de la celda de medida. Dispone de una pantalla central que permite fijar la presión que se desea alcanzar en el interior de la celda con un error de  $\pm 1$  mBar. También se puede programar la presión mediante el programa PXR-LITE configurado en un ordenador. Una vez indicada la presión que se desea alcanzar, el controlador envía señales eléctricas a la electroválvula que la abre o la cierra según se alcance la presión deseada, cuando la lectura del sensor de presión se corresponde con ella, el controlador desactiva la electroválvula y bloquea el paso de vapor hacia la celda de medida.

La radiación de la fuente de luz blanca (Ocean Optics DH2000) incide sobre una de las entradas de un acoplador óptico multimodo 50:50 (Telnet, Zaragoza, España), que divide la potencia óptica de entrada en partes iguales. El extremo de una de sus dos salidas se sumerge en tolueno que actúa como ajuste del índice de refracción e impide la reflexión de la señal. En la otra salida, se acopla el sensor de fibra óptica que se introduce en la celda de medida. La radiación que llega al extremo de la fibra, incide con el material depositado que refleja más o menos luz dependiendo, entre otros factores, de la longitud de onda de la radiación y de la concentración del analito. La luz reflejada vuelve al acoplador que de nuevo bifurca la señal, de modo que como máximo el 25% de la radiación inicial regresa al espectrómetro (Ocean



Optics USB4000). La señal obtenida se registra en un ordenador con el programa Spectra Suite (Ocean Optics).

## 2.5.- Puesta en marcha y adquisición de datos

El espectrómetro es un conversor que indica la intensidad de radiación que recibe en forma de cuentas (1 VDC = 4096 cuentas). Cuanto menor es la intensidad de luz incidente, menor es la tensión y el número de cuentas. El máximo voltaje que puede tener el conversor es de 10VDC. La respuesta del sensor, expresada como absorbancia, se calcula con la fórmula (Ec 2.1):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{I_r - I_n}{I_m - I_n}\right) \quad (2.1)$$

donde A es la absorbancia,  $I_0$  es la señal inicial e  $I$  es la que llega al espectrómetro,  $I_r$  es la señal que sirve como referencia,  $I_n$  es la señal con la fuente de luz apagada y representa el ruido e  $I_m$  es la potencia que llega al detector en presencia de muestra. Esta expresión utilizada en espectrometría incluye los cambios de intensidad debidos a la reflexión, dispersión y absorción en presencia del analito, aunque en las curvas de espectrometría se refieran siempre como curvas de absorción. Dado que usualmente trabajamos con poca intensidad de luz, la variación de A para una determinada longitud de onda queda enmascarada por el ruido de la señal. Por ello, para aumentar la relación señal – ruido, integramos una zona del espectro visible.

En primer lugar se añaden unos mililitros del analito al matraz de dosificación. Después se evacua el sistema para que no existan restos de aire o vapores contaminantes que puedan estar presentes en el medio, se dosifican vapores de analito para homogeneizar la celda y conductos de vacío y se repite la evacuación del sistema. A continuación, se define el 0% de transmitancia o autocero, con la lámpara apagada y el 100% con la lámpara encendida. Se dosifica el analito hasta una presión cercana a la de saturación y se registra el espectro de absorción que permite seleccionar los intervalos de longitud de onda apropiados. Posteriormente se establecen las zonas de estudio registrándolas en el programa Spectra Suite.

Se realizaron dos tipos de medida con cada elemento sensor para determinar la sensibilidad, reversibilidad y reproducibilidad de la respuesta: a) ciclos de reproducibilidad, b) cambios escalonados. En los ensayos de reproducibilidad se realizaron ciclos completos desde presión de vacío ( $10^{-2}$  mBar) hasta una presión prefijada, evacuando a continuación la celda hasta alcanzar de nuevo la presión inicial. Se obtuvieron medidas con diferentes presiones de analito y se registraron tres ciclos con cada una de ellas. En los cambios escalonados, se realizó un ciclo aumentando la presión en varias etapas y evacuando el sistema también de forma escalonada hasta volver a la presión inicial de vacío ( $10^{-2}$  mBar). El intervalo de longitud de onda para la integración de la señal de absorbancia se seleccionó atendiendo una relación señal –

ruido optimizada. A partir de los cambios escalonados y de los ciclos de reproducibilidad se obtuvieron las rectas de calibrado y a partir de ellas la pendiente, ordenada en el origen, coeficiente de regresión cuadrático, límite de detección e intervalo de linealidad.

## Referencias

1. Estella J. **Síntesis y caracterización de materiales silíceos porosos obtenidos por el proceso sol - gel. Aplicación en sensores de fibra óptica.** Pamplona: Universidad Pública de Navarra; 2009:235.
2. Musgo J, Echeverría JC, Estella J, Laguna M, Garrido JJ. **Ammonia-catalyzed silica xerogels: Simultaneous effects of pH, synthesis temperature, and ethanol:TEOS and water:TEOS molar ratios on textural and structural properties.** *Microporous and Mesoporous Materials* 2009,118:280-287.
3. Madejova J, Komadel P. **Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods.** *Clays and Clay Minerals* 2001,49:410-432.



### **3.- Resultados y discusión**

En este capítulo se presentan y discuten los resultados conseguidos en el trabajo de investigación. El objetivo del estudio es comparar las propiedades de tres elementos sensores: XG\_4.5\_00, XG\_10\_00 y XG\_10\_20, con el fin de analizar el efecto de la polaridad de los elementos sensores, así como la contribución de la porosidad en la respuesta del elemento sensor. Una capa de dichos xerogeles fue depositada por inmersión sobre la fibra óptica. Tras comparar la respuesta de los elementos sensores, se analizan las pérdidas de intensidad del sistema de medida, y se incluye la respuesta de un elemento sensor preparado con un biselado en la punta de la fibra óptica de 30°, obteniéndose el sensor XG\_4.5\_00\_30.

Se realizó un estudio de caracterización de los xerogeles, con el fin de determinar área superficial y tamaño y volumen de poro. Seguidamente, se estudió la relación señal – ruido, utilizando para ello, a modo de ejemplo, diclorometano, con el fin de concluir cuales son las longitudes de onda del espectro visible más apropiadas para la integración del sensor. A continuación se exponen los resultados de los ciclos de adsorción – desorción y reproducibilidad de los elementos sensores en presencia de los diferentes analitos.

Las medidas se realizaron a distintas presiones, con lo que se obtuvo la sensibilidad y la reversibilidad de los sensores frente a diferentes familias de COVs: Derivados halogenados (diclorometano), hidrocarburos (ciclohexano), acetona o alcoholes (metanol). Para ello se realizaron ciclos escalonados de adsorción y desorción, en los cuales la presión se aumenta de forma precisa con el vapor del compuesto a estudio en la celda de medida para posteriormente evacuar la cámara en intervalos similares a los de adsorción. En segundo lugar se realizaron ciclos de reproducibilidad, para ello se ensayaron ciclos sucesivos (tres ciclos para cada presión aproximadamente) de los COVs anteriores, a diferentes concentraciones, desde la presión de saturación hasta que la señal converge con el ruido experimental del montaje y, por tanto, no es apreciable el cambio.

#### **3.1.- Caracterización**

##### **3.1.1.- Grupos funcionales (FTIR)**

La Figura 3.1 muestra los espectros infrarrojos de los xerogeles sintetizados a pH 4.5 utilizando como precursor TEOS (XG\_4.5\_00) y a pH 10 empleando como precursor solo TEOS (XG\_10\_00), o una mezcla MTEOS/TEOS en proporción molar 20:80 (XG\_10\_20). Se registraron dos intervalos del espectro con dos concentraciones diferentes de muestra para optimizar el espectro en cada una de las zonas y facilitar la comparación de bandas (Apartado 2.2.2). Por un lado, se registró la zona 4000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  con 2 mg de muestra dispersados en 200 mg de KBr para estudiar la región de los grupos hidróxilo y los enlaces carbono-hidrógeno. Por otro lado, se prepararon pastillas con 0.6 mg de muestra en 200 mg de KBr para evitar la saturación de la

señal y facilitar el análisis en el intervalo  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , donde aparecen las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-Si y Si-C. No se ha representado la zona entre  $2800$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$  por no existir ninguna banda de relevancia.

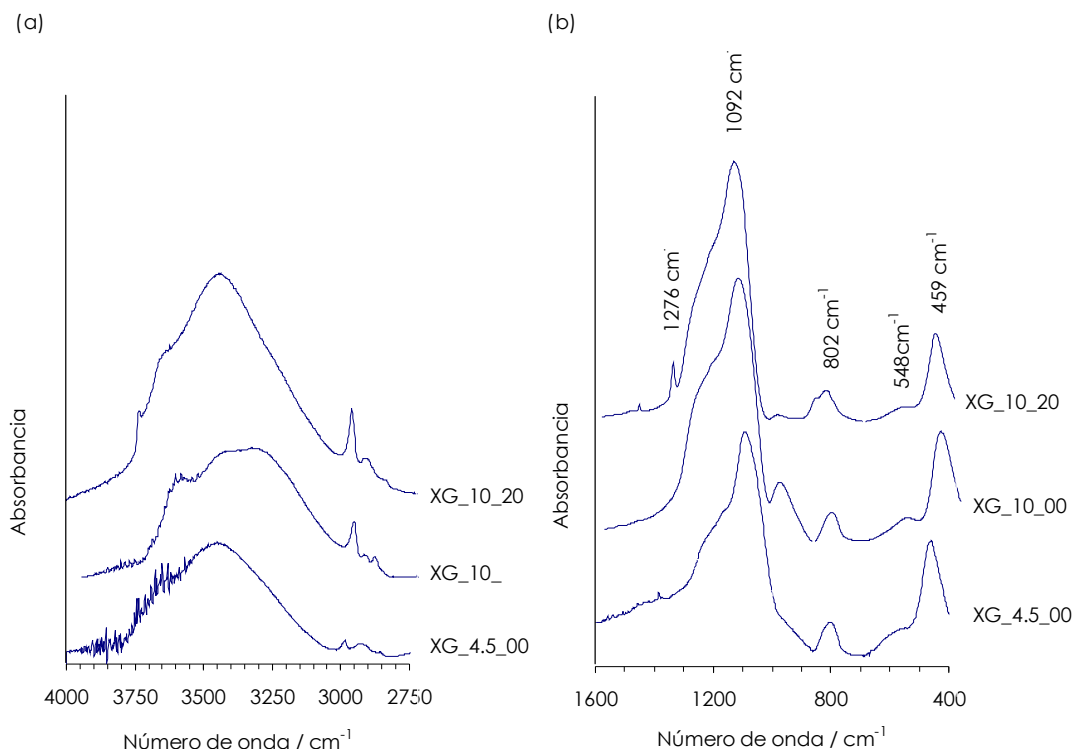


Figura 3.1. Espectros de los xerogeles en los dos intervalos analizados: (a)  $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$  y (b)  $1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Las bandas más intensas pertenecen a los diferentes modos de vibración del esqueleto siloxánico y aparecen en torno a  $1092$ ,  $802$  y  $459 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.1(b)). La banda de mayor absorbancia es la que aparece alrededor de  $1092 \text{ cm}^{-1}$  y se asigna a la vibración de tensión del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si. En torno a  $802 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de la vibración de tensión del estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si. La banda que aparece alrededor de  $459 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión de aleteo fuera del plano. El hombro que aparece en el intervalo  $1250-1100 \text{ cm}^{-1}$  pone de manifiesto la complejidad de esa banda que se asigna a los diferentes modos de vibración longitudinales y transversales de los anillos siloxánico [1].

En el intervalo  $960 - 940 \text{ cm}^{-1}$  se sitúa una banda que se atribuye a las tensiones de vibración Si-OH y Si-O, aunque la asignación no es unívoca ya que puede solapar con vibraciones correspondientes a enlaces Si-O-C [2]. La mayor absorbancia en esta zona del espectro corresponde a la muestra XG\_10\_00. La disminución de la intensidad para la muestra XG\_10\_20 sería debida a la menor presencia de grupos silanoles terminales cuando se emplea 20% de MTEOS como precursor. La muestra XG\_4.5\_00 presenta un hombro entre  $900$  y  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

En la región del espectro entre  $4000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$  destaca una banda ancha en el intervalo  $3750 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  asociada con modos de vibración del grupo hidroxilo de diferentes especies. Las especies que pueden contribuir a la formación de esta banda son grupos silanoles residuales sin condensar (enlace  $\text{SiO-H}$ ), restos de etanol (enlace  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-H}$ ) o moléculas de agua fisisorbida (enlace  $\text{H-O-H}$ ) [3]. La ausencia de la banda de  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la vibración de flexión de tijereteo del agua molecular, confirma que la banda ancha en el intervalo  $3750 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  corresponde, principalmente, a la contribución de grupos silanoles. El secado de las pastillas preparadas con KBr durante 24 horas a  $423 \text{ K}$  minimiza la presencia de etanol y agua fisisorbida. La existencia de grupos etoxi ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) residuales por una hidrólisis incompleta de TEOS y MTEOS se observa a números de onda cercanos a  $2990$ ,  $2960$  y  $2905 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de tensión del estiramiento asimétrico de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  [4]. La incorporación de MTEOS en la estructura del xerogel aumenta la intensidad de la banda a  $2990 \text{ cm}^{-1}$  y va acompañada por la aparición de una nueva banda a  $1276 \text{ cm}^{-1}$  debida al enlace  $\text{Si-C}$ , y el desdoblamiento de la banda en el intervalo  $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.2.- Textura Porosa

#### 3.1.2.1.- Isotermas de adsorción de $\text{N}_2$ a $77 \text{ K}$

Las condiciones de síntesis de los alcogeles, en especial el pH y la relación molar del precursor, son claves en la textura porosa de los xerogeles. Se sintetizaron tres alcogeles diferentes: uno a pH 4.5 empleando TEOS como precursor; y dos a pH 10, uno también a partir de TEOS, y otro con un 20% de MTEOS y 80% de TEOS. La Figura 3.2 muestra las isotermas de adsorción - desorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$  de los xerogeles XG\_4.5\_00, XG\_10\_00 y XG\_10\_20: (a) escala de presión relativa  $0 - 1$ , (b) escala logarítmica. Según la clasificación de la IUPAC [5], la isoterma del xerogel sintetizado a pH 4.5 a partir de TEOS es mixta tipo I-IV, mientras que las isotermas de las muestras sintetizadas a pH 10 pertenecen al Tipo IV.

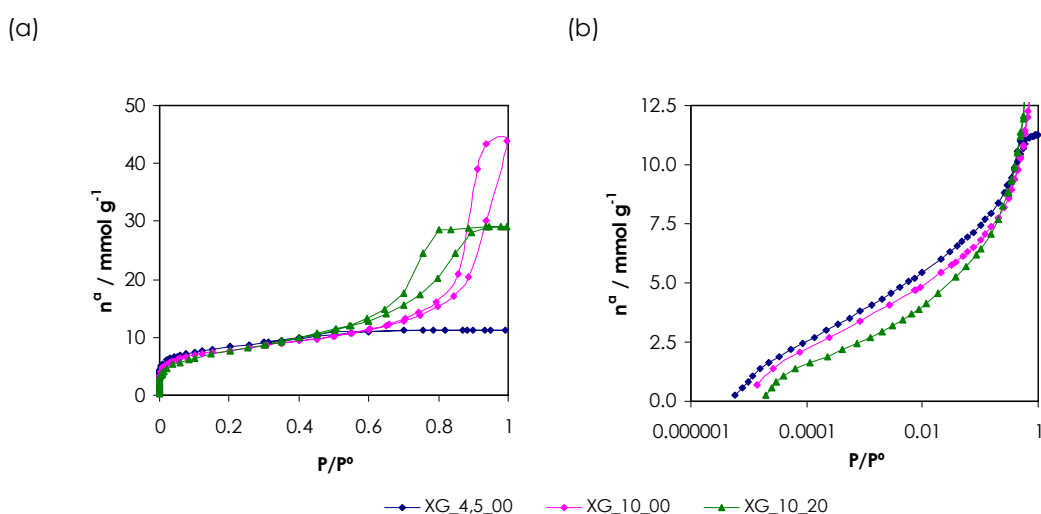


Figura 3.2. Isotermas de nitrógeno a  $77 \text{ K}$ : (a) escala  $p/p^0$   $0 - 1$ , (b) escala logarítmica.

Las isothermas de Tipo I son características de sólidos microporosos. Presentan una pendiente inicial abrupta y una posterior estabilización en forma de meseta a presiones relativas superiores a 0.1. Cuanto más cerrado es el codo, más estrecha es la distribución del tamaño de microporos. Sin embargo, la isoterma de la muestra XG\_4.5\_00 presenta un codo más abierto que las isothermas genuinas de Tipo I y, además, también tiene un pequeño ciclo de histéresis. Por tanto, la textura de este xerogel estará formada tanto por microporos como por mesoporos de diámetro medio próximo al límite inferior del intervalo de mesoporosidad ( $2 \leq \text{tamaño medio} / \text{nm} \leq 50$ ), aunque no necesariamente en la misma proporción.

Las isothermas de los xerogeles XG\_10\_00 y XG\_10\_20 presentan ciclo de histéresis y pertenecen al Tipo IV de la clasificación de la IUPAC, asociado con materiales mesoporosos. La adsorción en sólidos mesoporosos se produce a través de la formación de monocapa-multicapa en el tramo inicial de la isoterma, pero la cantidad retenida tiene un salto a presiones relativas superiores a 0,4. Una vez que los mesoporos se han llenado, la cantidad adsorbida se estabiliza. La condensación capilar y la evaporación no se producen a la misma presión relativa, originando ciclos de histéresis. La muestra XG\_10\_00 sintetizada empleando exclusivamente TEOS como precursor, tiene las ramas de adsorción-desorción del ciclo de histéresis desplazadas hacia mayores presiones relativas que la muestra XG\_10\_20, y la cantidad adsorbida para una presión relativa próxima a la de saturación también es mayor.

La representación de la cantidad adsorbida en función del logaritmo de la presión relativa permite un análisis más detallado de la adsorción en la región de bajas presiones (Figura 3.2 (b)). Las curvas presentan cierto paralelismo a presiones relativas inferiores a 0,01. Para  $p/p^\circ < 0,1$ , la cantidad adsorbida sigue el orden  $\text{XG}_4.5.00 > \text{XG}_10.00 > \text{XG}_10.20$ . La presencia de grupos metilo superficiales presentes en la muestra XG\_10\_20 podría explicar la menor afinidad a  $p/p^\circ < 0,01$ .

### 3.1.2.2.- Parámetros texturales

A partir de los datos de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K se han deducido las áreas superficiales específicas ( $a_{\text{BET}}$ ), volumen de microporos ( $V_{\text{mi}}$ ), mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) y total ( $V_t$ ), así como el tamaño medio de poro ( $\Phi_{\text{BJH}}$ ). Estos parámetros se recogen en la Tabla 3.1. Las áreas BET se calcularon en el intervalo de presiones relativas  $0,05 < p/p^\circ < 0,30$ . El mayor valor,  $727 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , correspondió al xerogel sintetizado a pH 4,5, y el menor,  $342 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , a la muestra sintetizada con un 20% de MTEOS a pH 10.

Tabla 3.1. Área superficial específica y volúmenes de poros de los xerogeles: área BET ( $a_{\text{BET}}$ ), volumen total ( $V_t$ ), mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ), microporos ( $V_{\text{mi}}$ ) y tamaño medio de poro ( $\Phi_{\text{BJH}}$ ).

Muestra	$a_{\text{BET}}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volumen de poros / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$			Tamaño medio $\Phi_{\text{BJH}}$ / nm
		$V_t$	$V_{\text{meso}}$	$V_{\text{mi}}$	
XG_4.5_00	727	0,39	0,06	0,24	3,1
XG_10_00	606	1,51	1,19	0,21	17
XG_10_20	342	1,01	0,42	0,16	7,7

El volumen total de poros se calculó a partir de la cantidad adsorbida de  $\text{N}_2$  en la meseta de saturación. El volumen total deducido de este modo incluye el volumen de todos los poros donde tiene lugar la condensación capilar y el volumen de la retención en monocapa - multicapa sobre la superficie externa. Los xerogeles sintetizados en medio alcalino tuvieron mayor volumen total de poros que el sintetizado a pH 4.5. El volumen total para el xerogel sintetizado a partir de TEOS (XG\_10\_00), fue  $1.51 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ , un 50% superior al de la muestra XG\_10\_20% y casi 400% superior al xerogel XG\_4.5\_00. La síntesis en medio alcalino favorece la disociación de los grupos silanoles superficiales y, como consecuencia, un aumento de la densidad de carga superficial y la estabilidad de coloides que resultan en mayor tamaño de las partículas primarias de los xerogeles.

Los volúmenes de mesoporos se calcularon por diferencia entre las cantidades de  $\text{N}_2$  adsorbido al completar el ciclo de histéresis a  $p/p^0 = 0,95$  y el retenido a  $p/p^0 = 0,3$ . El volumen de mesoporos fue  $1,19 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para la muestra XG\_10\_00,  $0,42 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para la muestra XG\_10\_20 y sólo  $0,06 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para XG\_4.5\_00.

Los volúmenes de microporos se calcularon aplicando el método Dubinin-Radushkevich a los datos de adsorción. Para ello, se representó  $\log n^a$  frente a  $\log^2(p/p^0)$ , la extrapolación de la recta al eje de ordenadas permite calcular el volumen de microporos. La cantidad adsorbida, expresada en  $\text{mmol N}_2 \text{g}^{-1}$ , se convierte en volumen de  $\text{N}_2$  líquido a 77 K con el factor de conversión  $3.465 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{mmol}^{-1}$ , aceptando que la densidad del adsorbato condensado en los poros es igual a la densidad del adsorbato líquido ( $0,808 \text{ g cm}^{-3}$ ). Estos volúmenes variaron entre  $0,24 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  para la muestra XG\_4.5\_00 y  $0,16$  para XG\_10\_20.

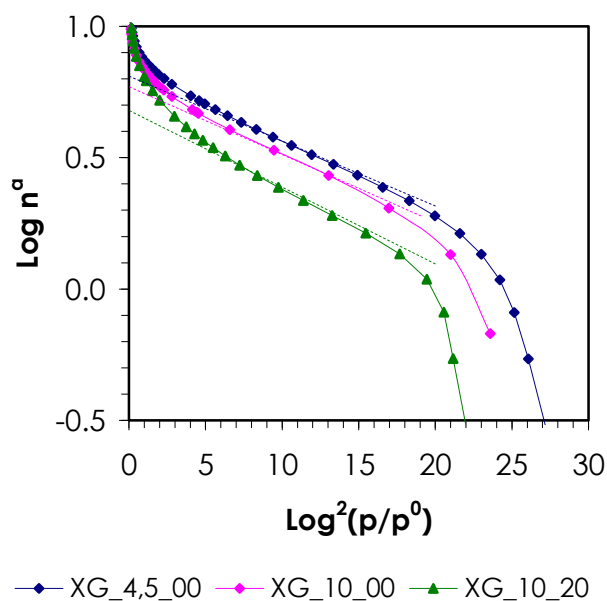


Figura 3.3. Representación Dubinin - Radushkevich para los datos de adsorción de  $N_2$  a 77 K que incluye los tramos linealizados para determinar el volumen de microporos por extrapolación al eje de la cantidad adsorbida.

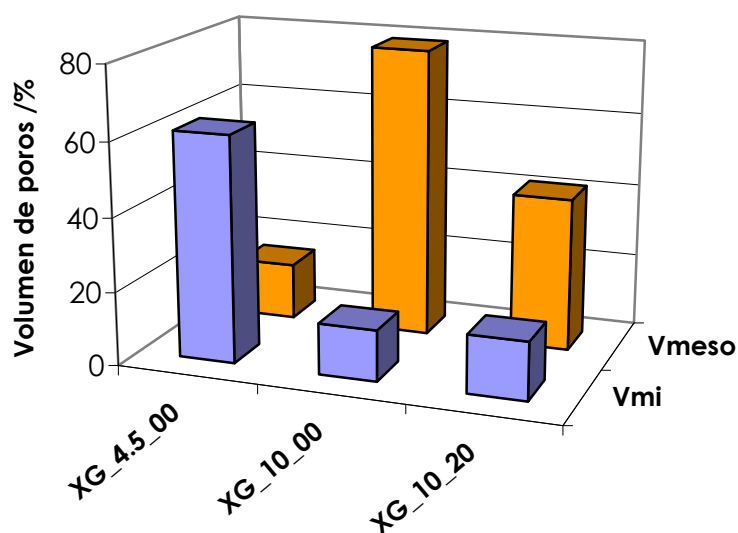


Figura 3.4. Distribución de volúmenes de microporos y mesoporos, expresados en porcentajes.

A modo de resumen, los histogramas de la Figura 3.4 muestran la contribución de los diferentes intervalos de porosidad de las muestras del estudio. La figura destaca el predominio de la microporosidad en la muestra sintetizada a pH 4.5, que supone el 61% del volumen total.

Así mismo refleja el predominio de la mesoporosidad en los xerogeles sintetizados a pH 10, que con la muestra XG\_10\_00 alcanza el 79% y con la muestra XG\_10\_20 el 42%.

El tamaño medio de poros se obtuvo con el procedimiento Barret-Joyner-Halenda (BJH) aplicado a los datos de la rama de adsorción de las isothermas de N<sub>2</sub>. Los valores obtenidos fueron 3,1 nm para la muestra XG\_4.5\_00, 7,7 para XG\_10\_20 y 17 para XG\_10\_00. Estos resultados confirman el carácter mixto Tipo I-IV del xerogel sintetizado a pH 4.5 y la mesoporosidad de los xerogeles sintetizados a pH 10.

### 3.2.- Relación señal/ruido

Este apartado aborda la relación señal - ruido de los elementos sensores en función del intervalo de longitud de onda utilizado para integrar la respuesta de absorbancia. Se realizaron dos tipos de medida con cada elemento sensor: ciclos de reproducibilidad y cambios escalonados. Los primeros son ciclos completos que van desde presión de vacío de la bomba ( $\approx 10^{-2}$  mBar) hasta una presión prefijada, evacuando a continuación la celda hasta la alcanzar la presión inicial. Se obtuvieron medidas con diferentes presiones de analito, registrándose tres ciclos con cada una de ellas. En los cambios de presión escalonados se realizó un ciclo aumentando la presión en varias etapas y evacuando el sistema también de forma escalonada hasta volver a la presión inicial. Los dos ciclos permiten obtener la sensibilidad, reversibilidad y reproducibilidad de la respuesta. Como analito se utilizó el diclorometano ya que es la sustancia con mayor presión de vapor de las empleadas en este trabajo.

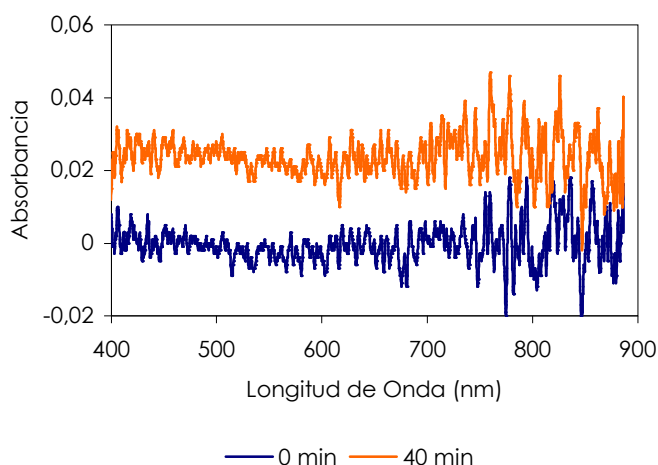


Figura 3.5. Espectro de absorción del diclorometano correspondiente al elemento sensor XG\_4.5\_20.

A modo de ejemplo, la Figura 3.5 muestra el espectro de absorción del elemento sensor XG\_4.5\_20 en presencia de una presión de vapores de diclorometano de 216 mBar, en el instante inicial y transcurridos 40 minutos. El espectro no muestra ningún pico específico en el intervalo estudiado de 450 a 850 nm, lo cual es esperable dado que el diclorometano no es un compuesto coloreado e indica que el cambio de absorbancia será debido a cambios en el índice de refracción, dispersión de la luz o cambios dimensionales del material. También se observa que la zona de menor ruido en la señal se da para 450 – 600 nm. A longitudes de onda correspondientes a los extremos del espectro, 400 y 850 nm, aumenta la variabilidad de la señal de respuesta.

Dado que la variación absoluta de absorbancia para una longitud de onda es en algunos casos del orden de la desviación típica de la señal, es necesario integrar la señal en un intervalo seleccionado para poder cuantificar la respuesta del sensor a diferentes concentraciones de analito. Por este motivo es pertinente plantearse si es preferible integrar en el intervalo de longitudes de onda de menor ruido experimental o por el contrario conviene realizar la integración en un intervalo más amplio aunque incluya zonas de mayor variabilidad. Con este fin se compara la respuesta de los elementos sensores en los intervalos 450 – 850 nm y 500 – 700 nm.

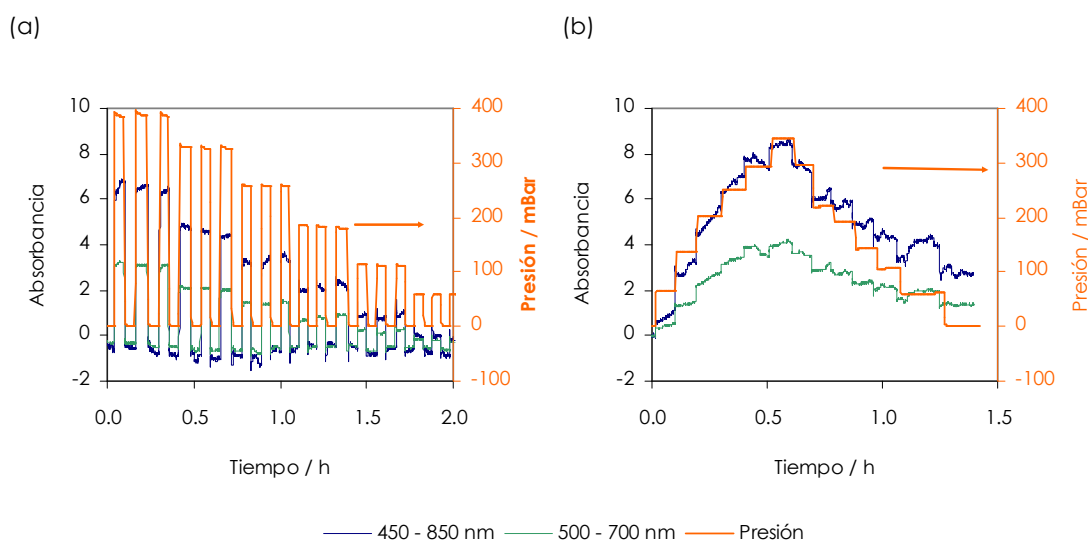


Figura 3.6. Ciclos de (a) reproducibilidad, (b) adsorción – desorción para el elemento sensor XG\_4.5\_00 en función del rango de espectro visible a estudio.

La Figura 3.6 (a) muestra los ciclos de reproducibilidad del elemento sensor XG\_4.5\_00 en función de la presión de diclorometano en fase vapor para los intervalos de longitud de onda 450 – 850 y 500 – 700 nm. La absorbancia se presenta en el eje de ordenadas principal y la presión registrada en la cámara de medida, en color naranja, se incluye en el eje de ordenadas secundario. Los ciclos de presión fueron muy reproducibles y la presión se estabilizó entre 1 y 3



minutos. La presión disminuyó paulatinamente tras alcanzar un valor máximo tras la activación de la electroválvula, atribuible a la difusión del analito en el film. La línea base de los ciclos de presión fue muy estable. La absorbancia varió sincronizadamente con los cambios de presión de vapor de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dentro de la celda. La magnitud de la señal de respuesta fue mayor para el intervalo 450 – 850 nm que para el de 500 – 700 nm. Los valores máximos de absorbancia, para una presión de 380 mBar fueron 6.6 y 3.1, respectivamente. La rápida variación inicial de la absorbancia va seguida de un aumento más lento en cada escalón.

La Figura 3.6 (b) presenta los ciclos de adsorción – desorción del elemento sensor XG\_4.5\_00 frente a diferentes presiones de vapor de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para ambas zonas del espectro visible estudiadas. De forma similar a la Figura 3.6 (a), la absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal y la presión, en color naranja, en el eje de ordenadas secundario. En las etapas de subida y bajada, la presión se estabilizó en menos de un minuto. Aunque la absorbancia varió inicialmente con los cambios de presión, no llegó a estabilizarse durante el tiempo prefijado de 5 minutos de cada etapa. La magnitud de la respuesta fue mayor para la zona de espectro de 450 – 850 nm que para 500 – 700 nm; la variabilidad de la señal también fue mayor con intervalos de longitud de onda más amplios.

Con estos intervalos de integración se obtuvieron los ciclos de reproducibilidad y escalonados y a partir de ellos, se calcularon las rectas de calibrado. La Figura 3.7 muestra las rectas de calibrado del ciclo de reproducibilidad para 450 – 850 nm y 500 – 700 nm del elemento sensor XG\_4.5\_00. La pendiente para la respuesta entre 450 – 850 nm es  $19.4 \pm 3.6 \text{ Bar}^{-1}$  y para el intervalo 500 – 700 nm es  $9.4 \pm 1.7 \text{ Bar}^{-1}$ . Si se refieren estos valores a pendiente por unidad de longitud de onda, los resultados son similares:  $4.8 \pm 0.9 \text{ Bar}^{-1}$  y  $4.7 \pm 0.9 \text{ Bar}^{-1}$ , respectivamente. La Figura 3.8 incluye las rectas de calibrado para las ramas de adsorción – desorción del ciclo escalonado. En el intervalo de longitudes de onda de 450 a 850 nm la sensibilidad para el aumento de presión es de  $27.0 \pm 4.3 \text{ Bar}^{-1}$  y para la disminución de presión  $12.7 \pm 2.1 \text{ Bar}^{-1}$ , mientras que para el intervalo 500 – 700 nm las pendientes son  $13.2 \pm 2.1 \text{ Bar}^{-1}$  y  $6.4 \pm 1.1 \text{ Bar}^{-1}$  respectivamente (Tabla 3.2). Cuando se calculan las pendientes por unidad de longitud de onda los valores no presentan diferencias significativas.

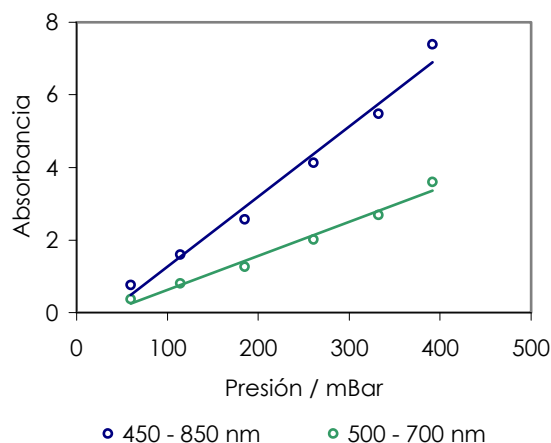
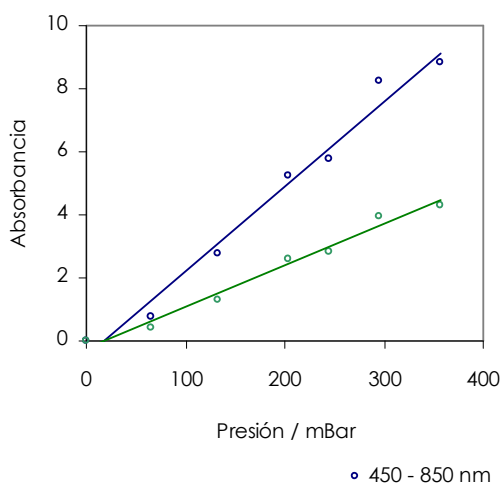


Figura 3.7. Rectas de calibrado obtenidas para diclorometano deducidas a partir de los datos del estudio de reproducibilidad del sensor XG\_4.5\_00.

(a)



(b)

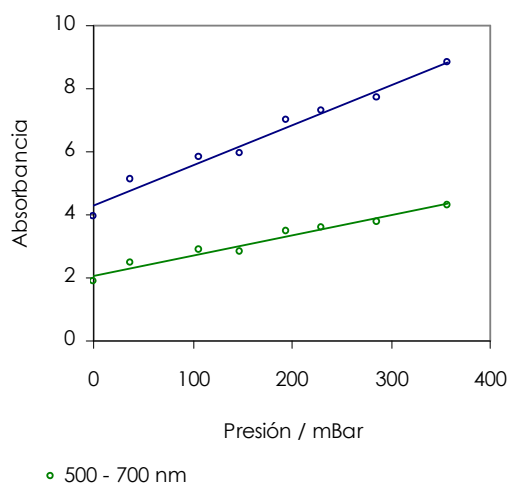


Figura 3.8. Rectas de calibrado obtenidas para diclorometano deducidas a partir de los datos del estudio de adsorción – desorción del sensor XG\_4.5\_00: (a) Adsorción, (b) Desorción.

La Tabla 3.2 incluye las pendientes absolutas, unitarias y la relación señal - ruido para el resto de los elementos sensores estudiados. La relación señal – ruido es el cociente entre el valor de la pendiente y el error asociado a ella. A pesar de que la respuesta de los sensores frente a diclorometano difiere notablemente según el elemento sensor y el ciclo analizado, no hay diferencias significativas en las pendientes unitarias para los dos intervalos de longitudes de

onda. Por ello, para los estudios siguientes se seleccionó la zona del espectro 450 – 850 nm, a fin de conseguir una magnitud mayor en la señal de respuesta.

*Tabla 3.2. Parámetros de la relación señal – ruido deducidos a partir de los ciclos de adsorción – desorción y reproducibilidad para el diclorometano para los diferentes sensores.*

Elemento sensor	Ciclo	450 - 850 nm			500 - 700 nm		
		P (Bar <sup>-1</sup> )	P (10 <sup>-2</sup> Bar <sup>-1</sup> nm <sup>-1</sup> )	S/R	P (Bar <sup>-1</sup> )	P (10 <sup>-2</sup> Bar <sup>-1</sup> nm <sup>-1</sup> )	S/R
XG_4.5_00	Reproducibilidad	19,4 ± 3,6	4,8 ± 0,9	5,3	9,4 ± 1,7	4,7 ± 0,9	5,5
	Adsorción	27,0 ± 4,3	6,7 ± 1,1	6,2	13,2 ± 2,1	6,6 ± 1,0	6,3
	Desorción	12,7 ± 2,1	3,2 ± 0,5	6,1	6,4 ± 1,1	3,2 ± 0,6	5,7
XG_10_00	Reproducibilidad	13,5 ± 1,9	3,4 ± 0,5	7,1	6,7 ± 1,7	3,4 ± 0,8	4,0
	Adsorción	7,3 ± 1,0	1,8 ± 0,3	7,1	3,7 ± 0,5	1,9 ± 0,2	8,2
	Desorción	10,7 ± 1,2	2,7 ± 0,3	9,2	5,1 ± 0,3	2,6 ± 0,2	14,9
XG_10_20	Reproducibilidad	4,4 ± 1,4	1,1 ± 0,4	3,1	2,1 ± 0,6	1,1 ± 0,3	3,3
	Adsorción	1,7 ± 0,4	0,4 ± 0,1	4,0	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1	6,6
	Desorción	1,3 ± 0,3	0,3 ± 0,1	3,8	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	2,8

### 3.3.- Respuesta de los elementos sensores en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano.

En este apartado del proyecto de investigación se aborda el estudio de la respuesta de los elementos sensores en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Para ello analizaremos los ciclos de reproducibilidad y escalonados (XG\_4.5\_00, XG\_10\_00 y XG\_10\_20) frente a los ciclos de reproducibilidad y adsorción – desorción y compararemos las rectas de calibrado asociadas. La temperatura de análisis fue de  $296 \pm 2$  K y la absorbancia se obtuvo por integración de la señal en el intervalo 450 – 850 nm. La fibra óptica que se utilizó fue multimodo, de diámetro de núcleo y cubierta de 62,5 y 125  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La fibra viene en cordones de 10 m de longitud, con conexiones FC/SPC en ambos extremos del cordón. Los elementos sensores se prepararon recubriendo las puntas de las fibras ópticas con los xerogeles síliceos (Apartado 2.3).

#### 3.3.1.- Elemento sensor XG\_4.5\_00

El elemento sensor XG\_4.5\_00 se preparó por inmersión de una fibra óptica en una suspensión coloidal preparada a pH 4.5 a partir de tetraetoxisilano (Apartado 2.2.1). El xerogel resultante tiene un área superficial específica de  $727 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , y el tamaño medio de poro es 3.1 nm. (Apartado 3.1.2.2).

La Figura 3.9 muestra los ciclos de reproducibilidad del sensor XG\_4.5\_00 para (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal. La presión registrada en la cámara de medida, en color azul, se muestra en el eje de ordenadas secundario. Dado que la presión de vapor de saturación de los analitos a 298 K varía entre 103 mBar para el ciclohexano y 475 mBar para el diclorometano, se ha fijado la misma escala (-100 – 500 mBar) para facilitar la comparación de los cuatro analitos,

Los ciclos de presión fueron muy reproducibles. Para cada presión prefijada, el valor máximo se alcanzó en torno a 20 segundos después de activar la electroválvula, luego la presión en el interior de la cámara disminuyó hasta alcanzar el equilibrio. El tiempo requerido para la estabilización aumentó con la presión, siendo 500 segundos para una presión de diclorometano en torno a 390 mBar y 10 segundos para una presión de 60 mBar. Los demás analitos estabilizaron la presión en un tiempo menor que el diclorometano. Los cambios de presión durante el periodo de estabilización dependieron del valor prefijado a la presión, aunque siempre fueron inferiores al 1.5% de la presión máxima en diclorometano. Para el resto de los analitos la variación de presión fue inferior a 0.5%. Aunque la variación de presión podría atribuirse a la difusión del analito en el film; una hipótesis alternativa es que corresponda a la estabilización del sensor de presión tras el pico producido por la inyección de vapor y posterior redistribución del analito.

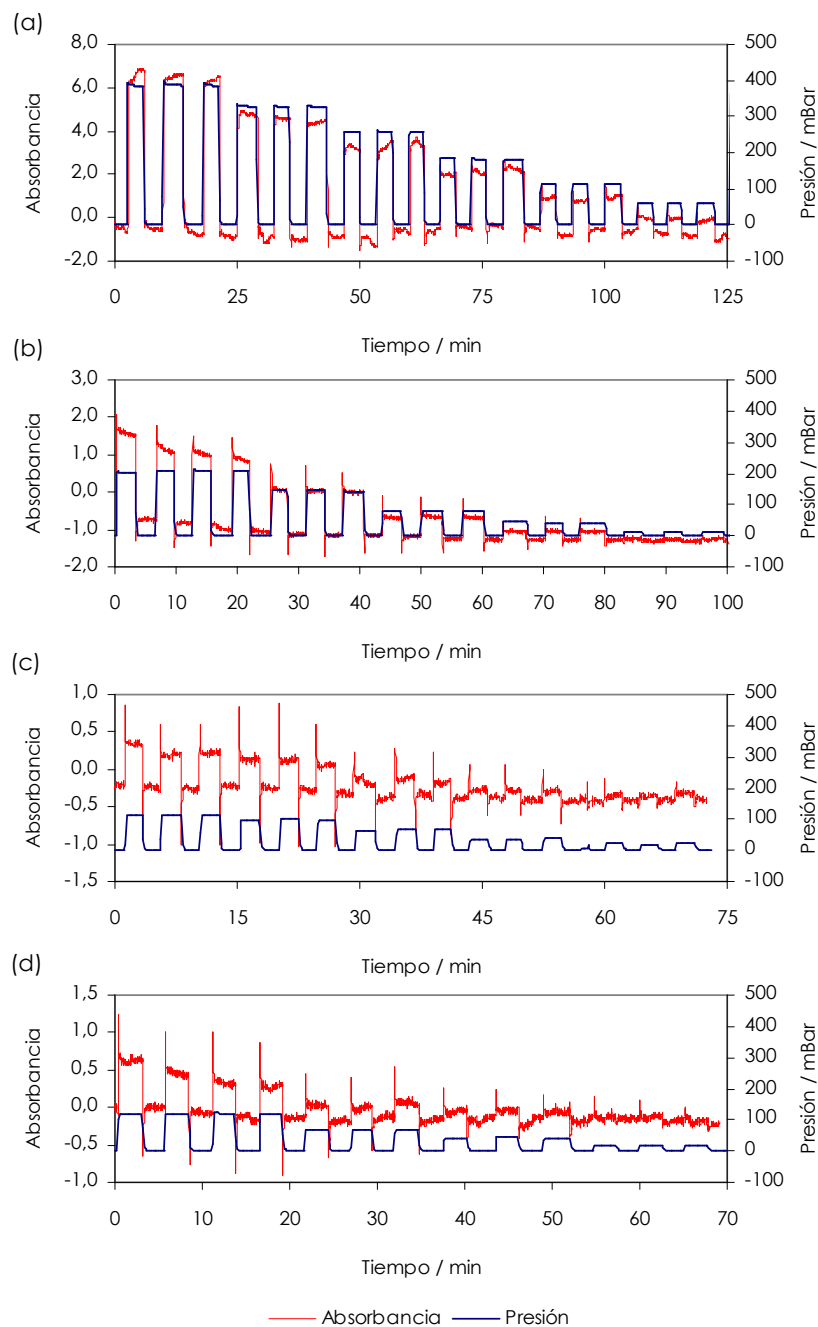


Figura 3.9. Ciclos de reproducibilidad del elemento sensor XG\_4.5\_00: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

El sensor respondió sincronizadamente a los cambios de presión en presencia de los cuatro analitos. La magnitud en los cambios de absorción y la forma de los ciclos de respuesta variaron en función del analito. La mayor sensibilidad se obtuvo con diclorometano, la absorbancia alcanzó un valor de 7 unidades para una presión de 390 mBar. La señal disminuyó

para las demás sustancias: 1.9 unidades de absorbancia para una presión de acetona de 209 mBar, 0.45 unidades para una presión de metanol de 113 mBar y 0.45 unidades para 120 mBar de ciclohexano. Los ciclos de absorbancia más estables fueron para el diclorometano. Los otros tres analitos presentaron un pico agudo positivo de absorbancia en respuesta a la activación de la electroválvula y su correspondiente pico negativo al activar el vacío. La relación señal – ruido fue la siguiente: diclorometano > acetona > metanol > ciclohexano.

Además de los ciclos de reproducibilidad, se estudiaron ciclos escalonados en los cuales se aumentó la presión en varias etapas hasta un valor próximo a la de saturación y se evacuó el sistema de la misma forma escalonada hasta volver a la presión inicial de vacío. Estos ciclos se presentan en la Figura 3.10 que incluye la respuesta del sensor XG\_4.5\_00 para (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. De forma análoga a los ciclos de reproducibilidad, la absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal y la presión registrada en la cámara de medida, en color azul, se muestra en el eje de ordenadas secundario. La escala de presión se ha mantenido entre 0 y 400 mBar para facilitar la comparación de la respuesta de los diferentes analitos. En la figura destaca la estabilidad de la presión en la celda de medida. El valor máximo en la de subida de presión y el valor mínimo en la rama de bajada, se alcanzó alrededor de 20 segundos tras activar la electroválvula y la bomba de vacío, respectivamente. A continuación, la presión fue variando hasta la estabilización, siendo el cambio siempre inferior al 0.5%.

De forma similar a los ciclos de reproducibilidad, la respuesta del sensor fue sincronizada a los cambios de presión y la sensibilidad del sensor varió notablemente con los diferentes analitos: 10 unidades de absorbancia para diclorometano, 2 unidades para acetona, 1.2 unidades para metanol y 1 para ciclohexano. La relación señal – ruido también siguió el orden indicado para la sensibilidad de la señal. Las señales de absorbancia presentaron picos agudos, positivos para la rama de adsorción o negativos para la desorción: la magnitud varió entre 0.6 unidades para diclorometano y 0.1 para el metanol.

La señal de la respuesta de absorbancia para diclorometano (Figura 3.10 (a)) presenta una deriva positiva y no llega a estabilizar en los escalones de adsorción durante los 5 minutos prefijados para cada etapa. En la desorción, la señal de respuesta tiene mucha variabilidad respecto al valor de estabilización, siendo en algunos casos la magnitud de la fluctuación en orden del cambio. La variación de absorbancia del sensor en presencia de acetona sigue los cambios de presión, exceptuando los picos indicados anteriormente que se producen al abrir la electroválvula o la llave de vacío. Se obtiene una señal discernible del ruido y se observa una buena estabilidad de la línea base. El sensor respondió también en presencia de metanol y ciclohexano, sin embargo, la señal es muy ruidosa.

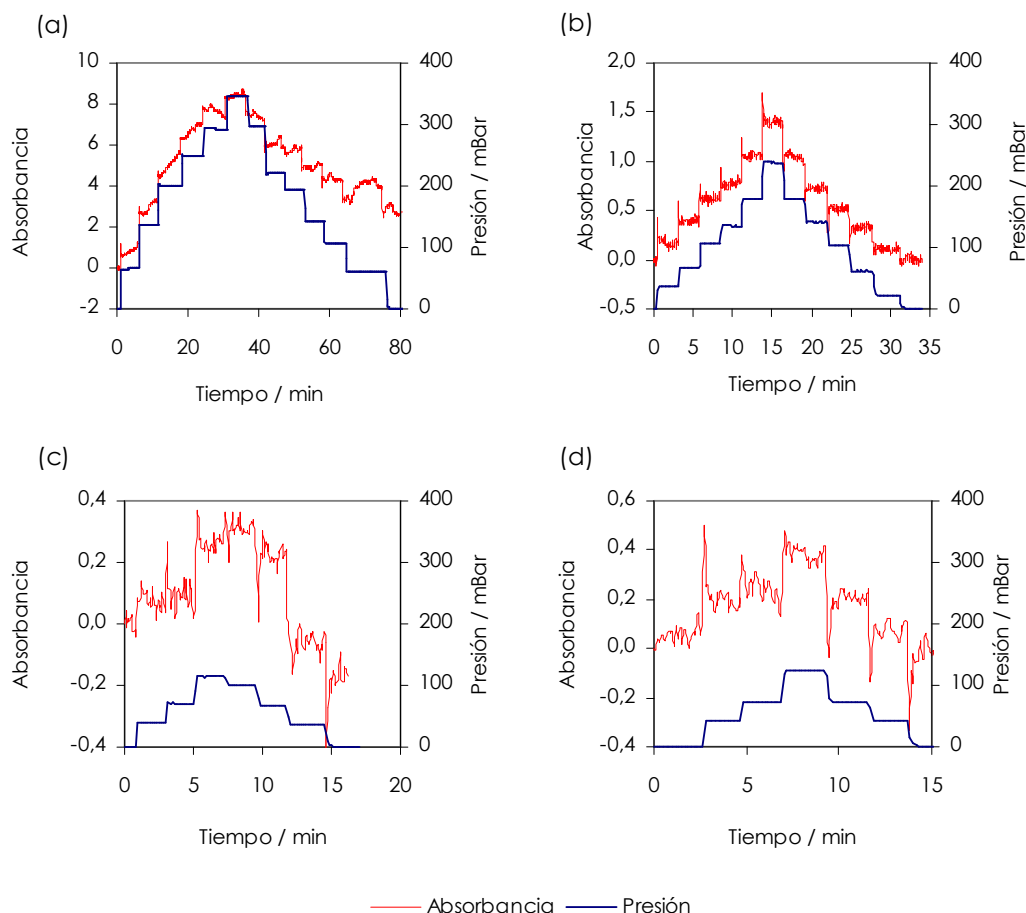


Figura 3.10. Ciclos escalonados de adsorción y desorción del elemento sensor XG\_4.5\_00: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

A partir de las variaciones de absorbancia en los ciclos de reproducibilidad y escalonados, se obtuvieron las rectas de calibrado y dedujeron diversos parámetros del sensor. En las rectas de calibrado se han representado los valores medios de la absorbancia, correspondientes a las zonas de estabilización de la señal en cada ciclo respecto a la concentración en el eje de abscisas principal, y presión del analito en la celda de medida, en el eje de abscisas secundario (Figura 3.11 (a)). En el caso de los ciclos de reproducibilidad, dado que se realizaron tres réplicas en cada presión, se han calculado también los límites de confianza de la medida en cada punto, representados en las gráficas con las barras de error. Dado que los analitos estudiados presentan diferentes presiones de vapor, se ha representado así mismo la variación de absorbancia en función de la concentración relativa (Figura 3.11 (b)), que es equivalente a la presión relativa. Una presión relativa de 1 corresponde a la presión de vapor de saturación del analito a la temperatura de medida. De esta forma se puede analizar la respuesta del sensor en una escala comparativa común.

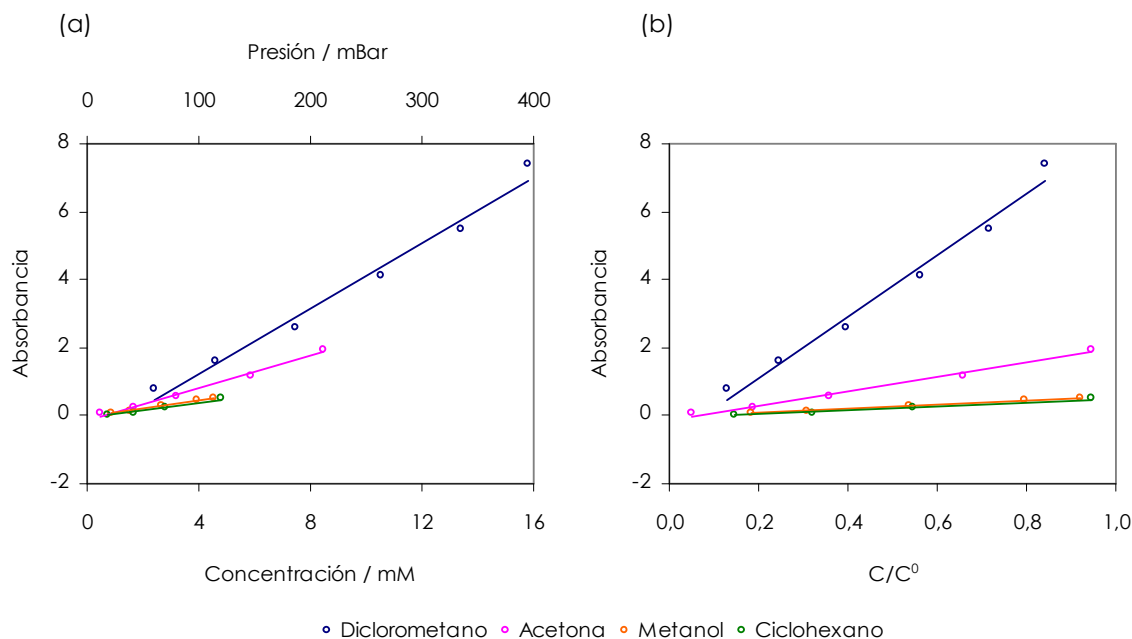


Figura 3.11. Rectas de calibrado deducidas a partir de los ciclos de reproducibilidad del sensor XG\_4.5\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano en dos escalas: (a) Concentración, (b) Concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

La pendiente, la ordenada en el origen, el coeficiente de regresión cuadrático, el número de puntos de la recta, el límite de detección y el intervalo de linealidad del sensor XG\_4.5\_00 en presencia de los cuatro analitos se encuentran en la Tabla 3.3, que incluye así mismo los parámetros analíticos deducidos de los ciclos de respuesta escalonados. La pendiente de la recta de calibrado del sensor en presencia de diclorometano deducida de los ciclos de reproducibilidad es  $0.48 \text{ mM}^{-1}$ , aproximadamente dos veces la sensibilidad para la acetona y cuatro veces para metanol y ciclohexano. Los coeficientes de regresión cuadráticos variaron entre 0.982 en presencia de diclorometano y 0.991 con metanol, y los límites de detección entre 0,5 mM para metanol y 1.9 mM para diclorometano. El intervalo de linealidad guarda relación con la presión de saturación del analito: 13.4 mM, diclorometano; 8.1 mM, acetona; 4.1 mM, ciclohexano; 3.7 mM, metanol.



Tabla 3.3. Parámetros analíticos del sensor XG\_4.5\_00 deducidos de las rectas de calibrado de reproducibilidad y adsorción-desorción en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano ( $R^2$  es el coeficiente de regresión cuadrático,  $n$  el número de puntos de la recta de calibrado, LD es el límite de detección, IL el intervalo de linealidad).

Sustancia	Ciclo	Pendiente ( $\text{mM}^{-1}$ )	Ordenada	$R^2$	$n$	LD (mM)	I.L. (mM)
Diclorometano	Reproducibilidad	$0,48 \pm 0,09$	$-0,68 \pm 0,92$	0,982	6	1,9	2,4 - 15,8
	Adsorción	$0,67 \pm 0,11$	$-0,50 \pm 0,95$	0,981	7	1,4	0,0 - 14,4
	Desorción	$0,31 \pm 0,05$	$4,30 \pm 0,43$	0,974	8	1,4	0,0 - 14,4
Acetona	Reproducibilidad	$0,23 \pm 0,05$	$-0,12 \pm 0,23$	0,988	5	1,0	0,4 - 8,5
	Adsorción	$0,14 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,06$	0,996	7	0,4	0,0 - 9,2
	Desorción	$0,14 \pm 0,00$	$-0,08 \pm 0,02$	0,999	7	0,2	0,0 - 9,2
Metanol	Reproducibilidad	$0,11 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,06$	0,991	5	0,5	0,9 - 4,6
	Adsorción	$0,06 \pm 0,03$	$-0,02 \pm 0,08$	0,975	4	1,4	0,0 - 4,6
	Desorción	$0,09 \pm 0,02$	$-0,14 \pm 0,05$	0,991	5	0,6	0,0 - 4,6
Ciclohexano	Reproducibilidad	$0,11 \pm 0,03$	$-0,03 \pm 0,05$	0,990	4	0,9	0,8 - 4,9
	Adsorción	$0,10 \pm 0,03$	$0,01 \pm 0,08$	0,993	4	0,8	0,0 - 4,9
	Desorción	$0,08 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,12$	0,970	4	1,6	0,0 - 4,9

La Figura 3.12 presenta las rectas de calibrado obtenidas a partir de los cambios escalonados de aumento (Fig. 3.12 (a)) y disminución de presión (Fig. 3.12 (c)); además incluye las correspondientes rectas de calibrado en función de la concentración relativa (Fig. 3.12 (b) y (d)). De forma análoga a los ciclos de reproducibilidad, la mayor sensibilidad del sensor corresponde al diclorometano, cuya pendiente es  $0.67 \text{ mM}^{-1}$  para la adsorción y  $0.31 \text{ mM}^{-1}$  para la desorción. La comparación de la ordenada en el origen de las rectas de calibrado de las dos ramas muestra valores muy diferentes:  $-0.50$  para la adsorción y  $4.30$  para la desorción. El hecho de que la pendiente en la rama de adsorción sea el doble que en la rama de desorción y que la ordenada en el origen de la desorción equivalga la mitad del máximo de absorbancia, indica que el elemento sensor no es reversible para los ciclos escalonados. La acetona muestra un comportamiento reversible y lineal del sensor, al presentar una pendiente de  $0.14 \text{ mM}^{-1}$  tanto en la rama de adsorción como en la de desorción y coeficientes de regresión cuadráticos con 7 puntos experimentales de 0.996 y 0.999, respectivamente. El elemento sensor es menos sensible para metanol y ciclohexano, siendo sus pendientes inferiores  $0.10 \text{ mM}^{-1}$  en la rama de adsorción y  $0.08 \text{ mM}^{-1}$  en la rama de desorción. Las rectas de calibrado en función de la concentración relativa muestran que el intervalo de linealidad cubre prácticamente todo el rango de concentración relativa (0 - 1). Las pendientes y las ordenadas en el origen siguen las mismas tendencias que se han descrito para las rectas de calibrado en función de la concentración.

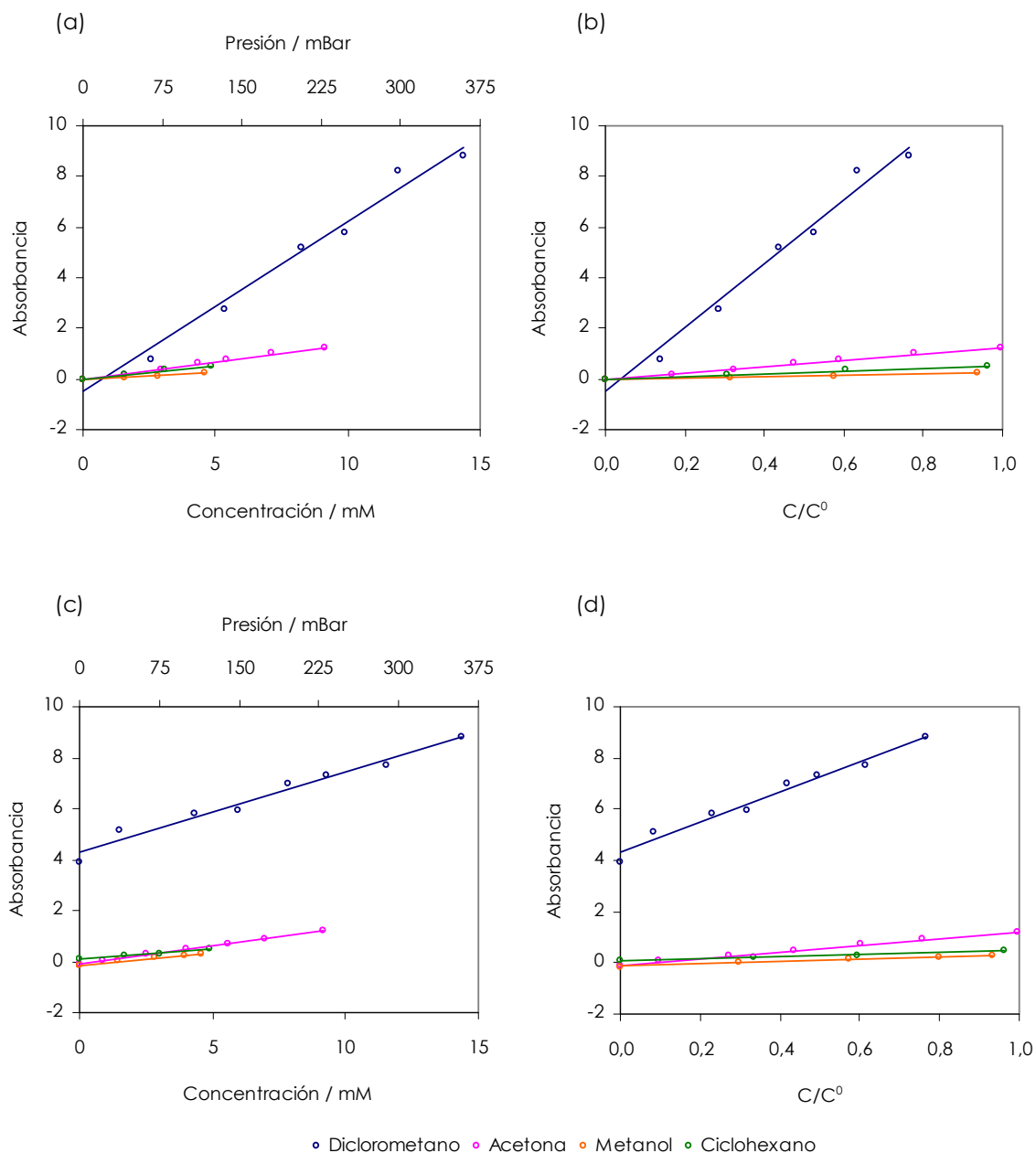


Figura 3.12. Rectas de calibrado deducidas de los ciclos escalonados de adsorción - desorción del sensor XG\_4.5\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano: (a) Adsorción - concentración, (b) adsorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ , (c) desorción - concentración y (d) desorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

La Figura 3.13 permite comparar, a modo de resumen, la sensibilidad del sensor para las distintas sustancias y ciclos de medida. Para facilitar la comparación, se han ordenado los elementos según la magnitud de la pendiente. La figura destaca la mayor sensibilidad del sensor

para diclorometano, seguido de acetona. No hay diferencias significativas en las pendientes de metanol y ciclohexano. Excepto en la rama de adsorción del ciclo escalonado de diclorometano, el sensor tiene mayor pendiente en los ciclos de reproducibilidad. Por ello es aconsejable cuantificar la concentración de analitos a partir de los ciclos de reproducibilidad.

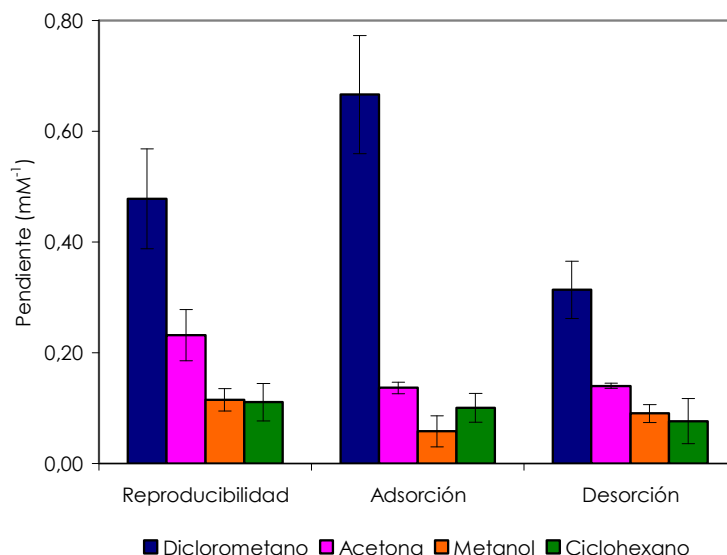


Figura 3.13. Gráfica comparativa de la sensibilidad del sensor XG\_4.5\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Los valores de las pendientes corresponden a las rectas de calibrado de los ciclos de reproducibilidad y escalonados en las ramas de adsorción – desorción.

### 3.3.2.- Elemento sensor XG\_10\_00

El elemento sensor XG\_10\_00 se preparó a partir de una suspensión coloidal obtenida a pH 10 a partir de tetraetoxisilano como precursor. La fibra óptica fue similar a la empleada en los demás elementos sensores. El xerogel resultante es un sólido mesoporoso, con área superficial específica de  $606 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y el tamaño medio de poro deducido de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K por el método BJH fue 17 nm (Apartado 3.1.2.2).

La reproducibilidad en la respuesta del sensor XG\_10\_00 se evaluó con tres ciclos consecutivos a diferentes presiones de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano (Figura 3.14). La absorbancia, que se obtuvo por integración de la señal entre 450 y 850 nm, se presenta en el eje de ordenadas principal. La presión en el eje de ordenadas secundario manteniéndose la escala entre -100 y 500 mBar para la facilitar la comparación entre analitos. De forma similar al comportamiento descrito en el sensor XG\_4.5\_00, los ciclos de presión fueron muy reproducibles. La presión prefijada máxima se alcanzó en torno a 20 segundos después de activar la electroválvula. En presencia de diclorometano y acetona, la presión en el interior de la cámara

disminuyó hasta alcanzar el equilibrio. Para una presión prefijada de los cuatro analitos en torno a 100 mBar, la disminución de presión hasta estabilizarse fue 1.5 mBar para diclorometano, 0.3 para acetona, 0.2 para metanol y 0.1 mBar para ciclohexano. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio fue 150 segundos para diclorometano y 30 segundos para los restantes analitos. El tiempo requerido para la estabilización aumentó con la presión.

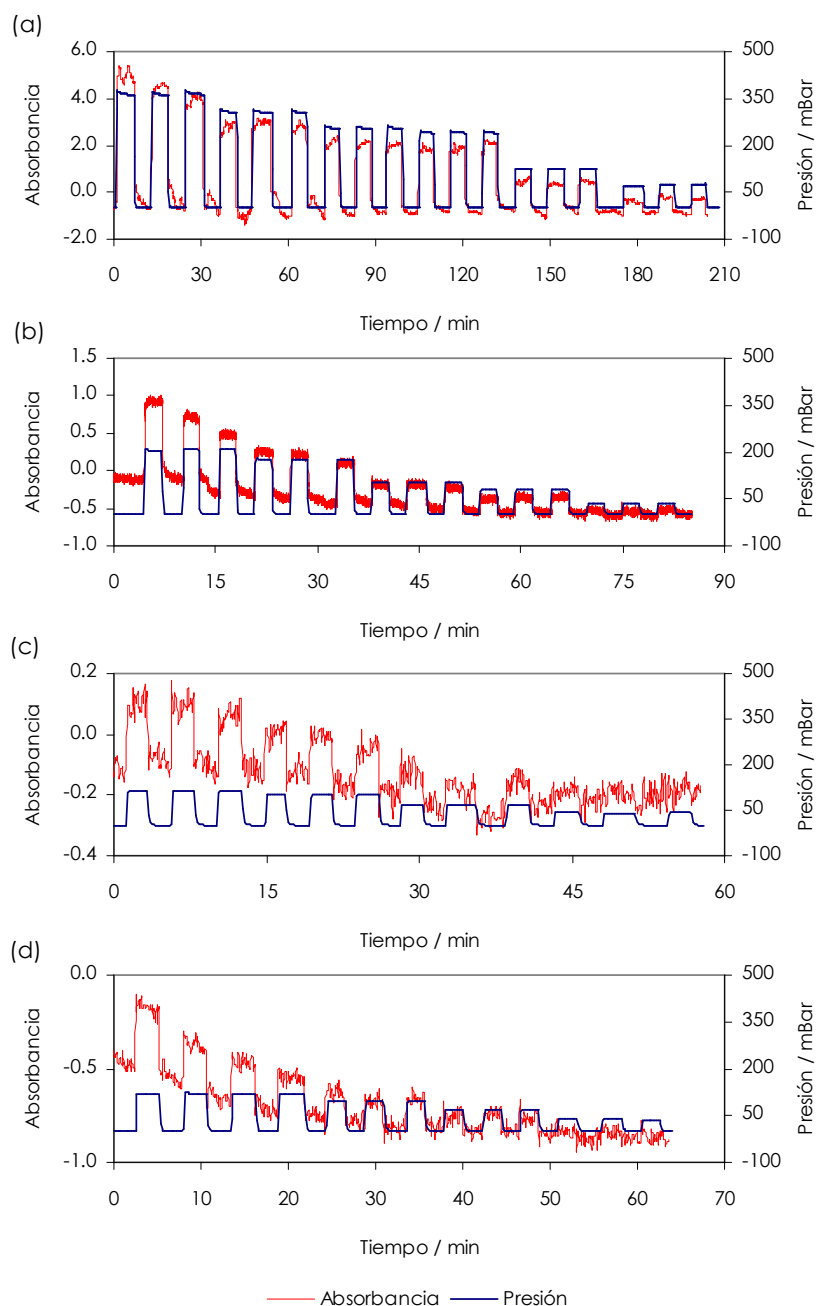


Figura 3.14. Ciclos de reproducibilidad del elemento sensor XG\_10\_00: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

El sensor XG\_10\_00 respondió de forma inmediata a los cambios de presión. La magnitud del cambio dependió del analito y de la presión en el interior de la cámara. Al igual que en el elemento sensor XG\_4.5\_00, la mayor magnitud de la respuesta se dio para diclorometano, que alcanzó un valor de 5.0 unidades de absorbancia para una presión de 370 mBar. Para los restantes analitos, la absorbancia fue 1.0 unidad para una presión de acetona de 210 mBar, 0.2 unidades para una presión de metanol de 114 mBar y 0.4 unidades para 120 mBar de ciclohexano. Comparado con el sensor XG\_4.5\_00, la respuesta para diclorometano y ciclohexano fue ligeramente inferior, mientras que para acetona y metanol la respuesta tomó un valor en torno a la mitad de la magnitud. Como se describió en el apartado 3.3.1, dedicado al sensor XG\_4.5\_00, en los ciclos de absorbancia en presencia de diclorometano se observó un aumento rápido de la respuesta al activar la electroválvula seguido de un ascenso más lento de la señal. De forma análoga, tras realizar vacío se observó un descenso inmediato de la señal de absorbancia seguido de una bajada paulatina. Para los restantes analitos, al contrario que para el sensor XG\_4.5\_00, no se observan picos tras activar la electroválvula o bomba de vacío, estabilizando en torno a 20 segundos la señal. Se observó, por este orden, deriva en la línea base: Ciclohexano > Metanol  $\approx$  Acetona. Al igual que el sensor XG\_4.5\_00, la relación señal – ruido fue la siguiente: Diclorometano > Acetona > Metanol > Ciclohexano.

También, se estudiaron ciclos escalonados en los cuales se aumentó la presión en varias etapas hasta un valor próximo a la de saturación y se evacuó el sistema de la misma forma escalonada hasta volver a la presión inicial de 0 mBar. La Figura 3.15 incluye la respuesta del sensor XG\_10\_00 para (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal y la presión registrada en la cámara de medida se muestra, en color azul, en el eje de ordenadas secundario. La escala de presión se ha mantenido entre 0 y 400 mBar para facilitar la comparación de la respuesta de los diferentes analitos. La presión en la celda de medida (Figura 3.15), tras inyectar el analito o evacuar el sistema, alcanzó un valor máximo o mínimo, respectivamente, en torno a 20 segundos. Tras llegar a estos valores, la presión varió hasta estabilizarse, siendo el cambio siempre inferior al 0.3%.

La respuesta del sensor, de forma afín a los ciclos de reproducibilidad, fue sincronizada a los cambios de presión, y la magnitud de la señal varió en función de los analitos utilizados: 2 unidades de absorbancia para la adsorción y 4 para la desorción de diclorometano, 0.6 unidades tanto en adsorción como en desorción para acetona. Para el resto de sustancias, se observaron cambios en la señal provocados por el cambio de concentración, pero quedaron enmascarados por el ruido experimental de la medida. La relación señal – ruido, de igual manera, siguió el orden descrito para la sensibilidad de la señal. Al contrario que en el sensor XG\_4.5\_00, no se observaron picos agudos tras los cambios de presión.

En presencia de diclorometano, la señal de respuesta de absorbancia presentó una deriva negativa para presiones bajas, no llegando a estabilizarse para los escalones de adsorción; si bien para presiones medias altas, presentó una buena estabilidad de la respuesta.

En la desorción también se observó una deriva negativa. En presencia de acetona, la variación de respuesta del sensor siguió inmediatamente los cambios de presión, obteniéndose una señal superior al ruido y una buena estabilidad de la línea base. Para el resto de las sustancias, aunque se detectaron cambios de absorbancia, la relación señal – ruido fue próxima a uno.

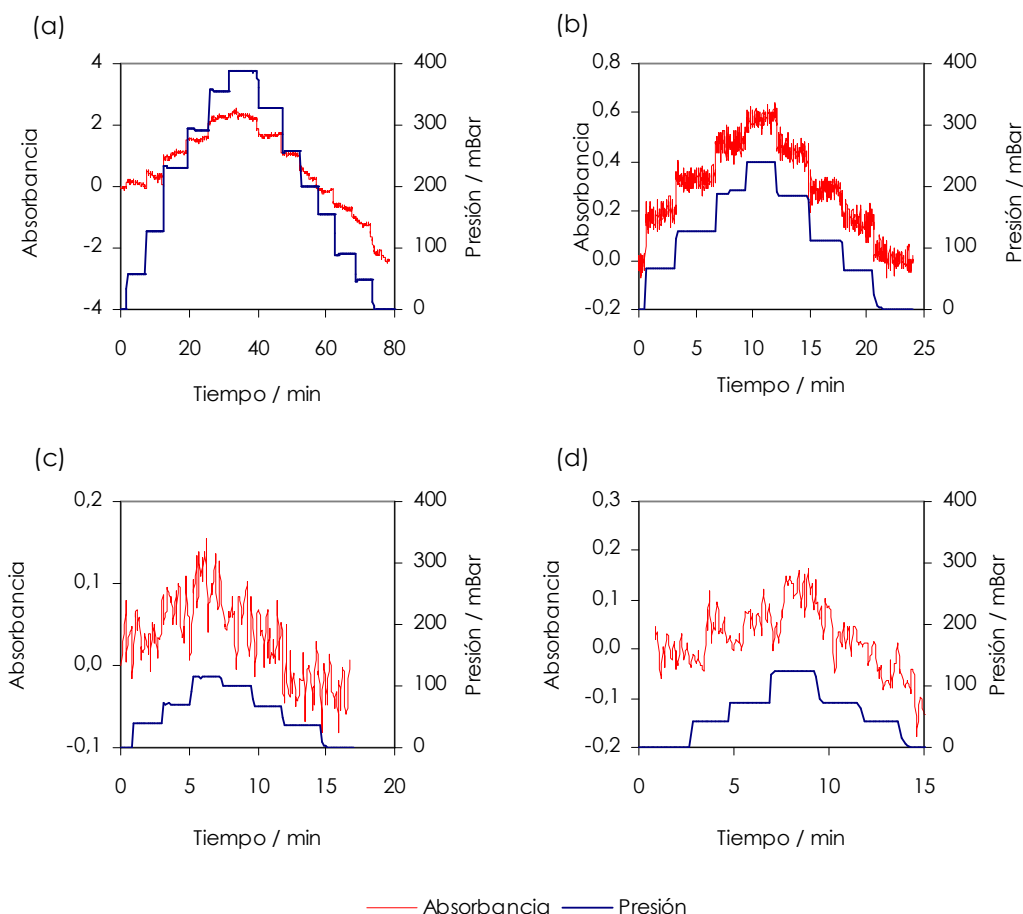


Figura 3.15. Ciclos escalonados de adsorción y desorción del elemento sensor XG\_10\_00: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

A partir de los ciclos de reproducibilidad y escalonados en presencia de los cuatro analitos, se han obtenido las rectas de calibrado y deducido diversos parámetros del sensor. En las rectas de calibrado se han representado los valores medios de la absorbancia, correspondientes a las zonas de estabilización de la señal en cada ciclo respecto a la concentración, en el eje de abscisas principal, y presión del analito en la celda de medida, en el eje de abscisas secundario (Figura 3.16 (a)). La Tabla 3.4 incluye las pendientes de las rectas, ordenadas en el origen, coeficientes de regresión cuadráticos, número de puntos de las rectas, límites de detección e intervalos de linealidad del sensor XG\_10\_00 deducidos tanto de los

ensayos de reproducibilidad como de los escalonados. La pendiente de la recta de calibrado del ciclo de reproducibilidad del sensor en presencia de diclorometano es  $0.33 \text{ mM}^{-1}$ , en torno a 3 veces la sensibilidad para la acetona y 6 veces para metanol y ciclohexano. Los coeficientes de regresión cuadráticos variaron entre 0.995 en presencia de ciclohexano y 0.969 con acetona, y los límites de detección fueron 0,7 mM para metanol y ciclohexano, y 1.8 mM para diclorometano. Los intervalos de linealidad fueron los siguientes: diclorometano, 12.0 mM; acetona, 6.9 mM; metanol, 3.7 mM; ciclohexano, 2.8 mM.

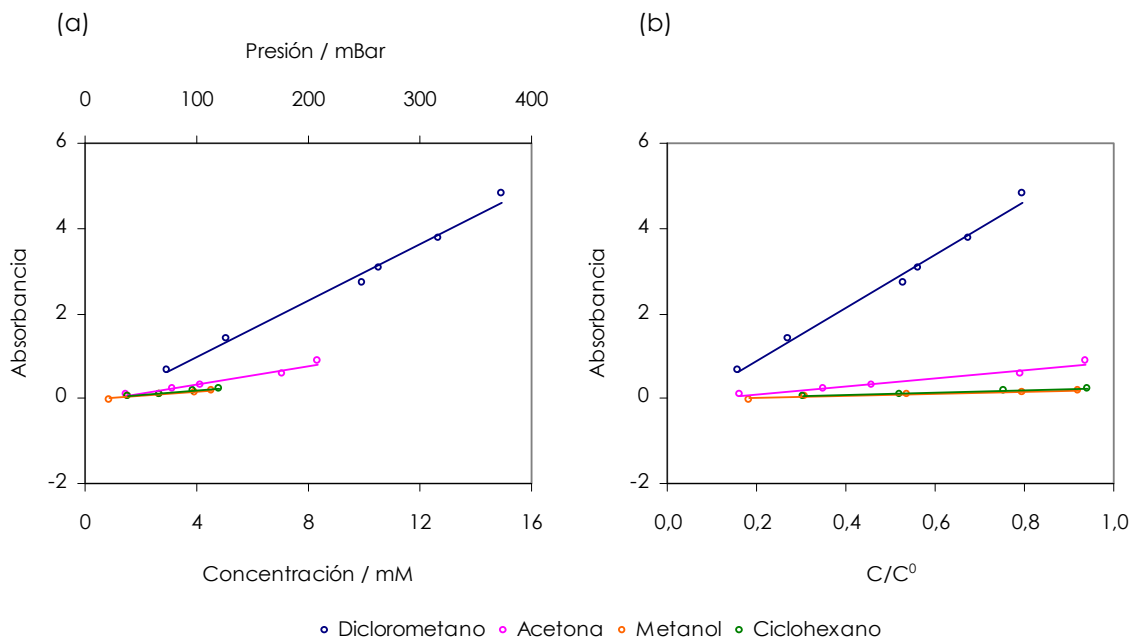


Figura 3.16. Rectas de calibrado deducidas a partir de los ciclos de reproducibilidad del sensor XG\_10\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano en dos escalas: (a) Concentración, (b) Concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2 \text{ K}$ .

Tabla 3.4. Parámetros analíticos del sensor XG\_10\_00 deducidos de las rectas de calibrado de reproducibilidad y adsorción-desorción en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano ( $R^2$  es el coeficiente de regresión cuadrático,  $n$  el número de puntos de la recta de calibrado, LD es el límite de detección, IL el intervalo de linealidad).

Sustancia	Ciclo	Pendiente ( $\text{mM}^{-1}$ )	Ordenada	$R^2$	$n$	LD (mM)	I.L. (mM)
Diclorometano	Reproducibilidad	$0,33 \pm 0,05$	$-0,38 \pm 0,48$	0,990	6	1,4	2,9 - 14,9
	Adsorción	$0,18 \pm 0,03$	$-0,27 \pm 0,24$	0,971	10	1,3	0,0 - 15,7
	Desorción	$0,26 \pm 0,03$	$-1,47 \pm 0,26$	0,982	10	1,0	0,0 - 13,7
Acetona	Reproducibilidad	$0,11 \pm 0,04$	$-0,12 \pm 0,20$	0,969	5	1,8	1,5 - 8,4
	Adsorción	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,08$	0,986	5	1,3	0,0 - 9,4
	Desorción	$0,06 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,03$	0,997	5	0,6	0,0 - 9,4
Metanol	Reproducibilidad	$0,05 \pm 0,01$	$-0,05 \pm 0,03$	0,984	5	0,7	0,9 - 4,6
	Adsorción	$0,00 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,07$	0,054	4	36,8	0,0 - 4,8
	Desorción	$0,03 \pm 0,01$	$-0,11 \pm 0,04$	0,948	5	1,3	0,0 - 4,8
Ciclohexano	Reproducibilidad	$0,06 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,04$	0,995	4	0,7	1,6 - 4,4
	Adsorción	$0,02 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,01$	0,998	4	0,4	0,0 - 4,9
	Desorción	$0,05 \pm 0,02$	$-0,12 \pm 0,07$	0,975	4	1,5	0,0 - 4,9

Las rectas de calibrado obtenidas a partir de los cambios escalonados se exponen en la Figura 3.17: adsorción (Figura 3.17 (a)) y desorción (Figura 3.17 (c)) y sus correspondientes rectas de calibrado en función de la presión relativa (Figura 3.17 (b) y (d)). De forma similar a los ciclos de reproducibilidad, la mayor pendiente del sensor se observa en presencia de diclorometano, cuya pendiente es  $0,18 \text{ mM}^{-1}$  para la adsorción y  $0,26 \text{ mM}^{-1}$  para la desorción. Al comparar la ordenada en el origen de las rectas de calibrado de las dos ramas, se observan valores muy diferentes:  $-0,27$  para la adsorción y  $-1,47$  para la desorción. El hecho de que exista esta diferencia en los valores de la ordenada en el origen indica que el elemento sensor no es reversible para los ciclos escalonados. La acetona presenta una pendiente de  $0,06 \text{ mM}^{-1}$  tanto en la rama de adsorción como en la de desorción, indicando reversibilidad del sensor en presencia de este analito. Los coeficientes de regresión con 5 puntos experimentales son 0,986 y 0,997 para la adsorción y desorción, respectivamente, indicando buena linealidad. En presencia de ciclohexano, las pendientes fueron  $0,02 \text{ mM}^{-1}$  para la rama de adsorción y  $0,05 \text{ mM}^{-1}$  para la rama de desorción. La pendiente de metanol en la rama de desorción fue  $0,05 \text{ mM}^{-1}$ , sin embargo, para la rama de adsorción el error fue mayor que la magnitud de la pendiente, no pudiéndose cuantificar los cambios de absorbancia. Para la recta de calibrado en función de la presión relativa observamos que el intervalo de linealidad cubre prácticamente todo el rango de presión relativa (0 - 1) y que las pendientes y las ordenadas en el origen presentan las mismas tendencias que para las rectas de calibrado en función de la concentración.



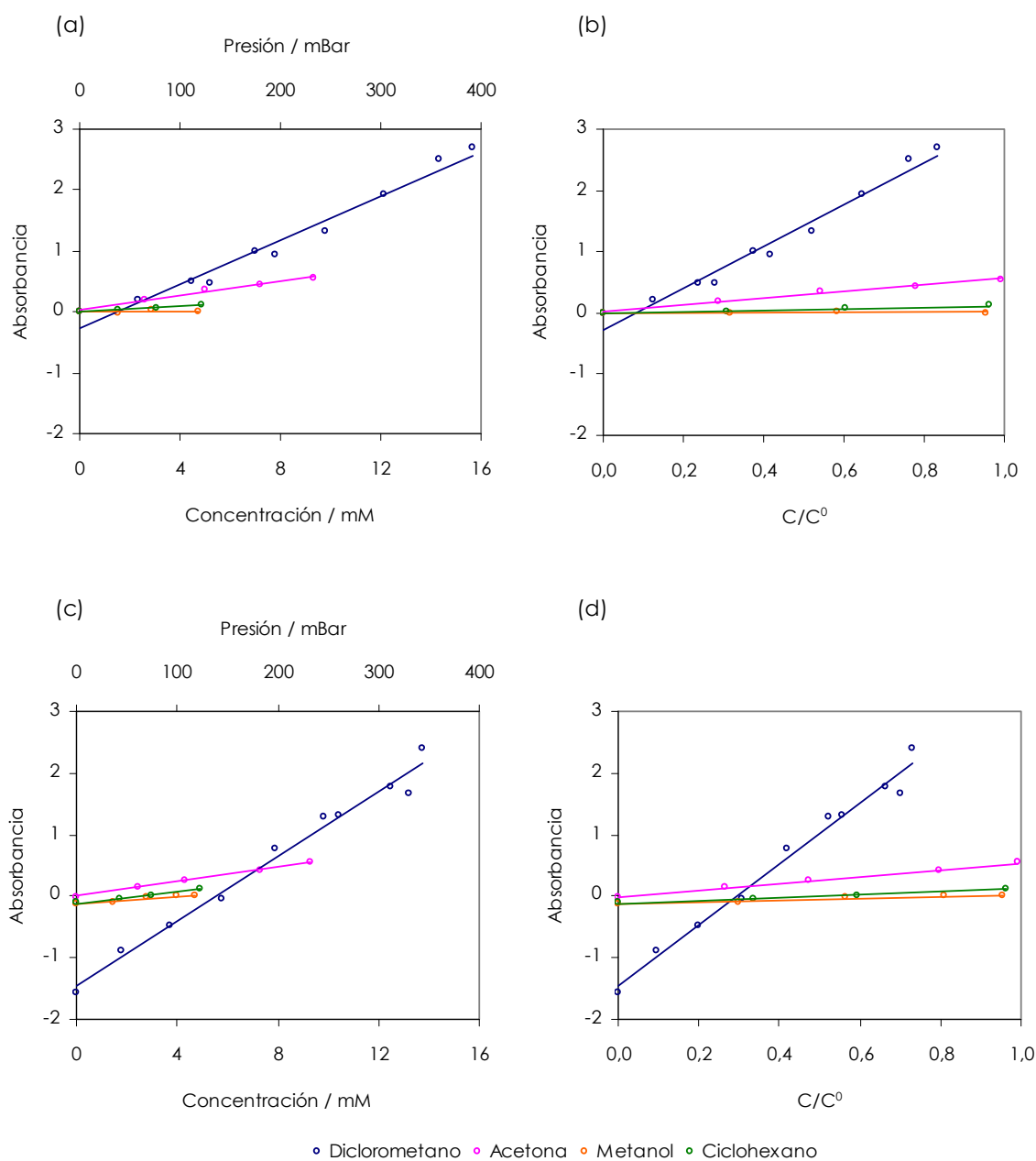


Figura 3.17. Rectas de calibrado deducidas de los ciclos escalonados de adsorción - desorción del sensor XG\_10\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano: (a) Adsorción - concentración, (b) adsorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ , (c) desorción - concentración y (d) desorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

A modo de resumen, la Figura 3.18 permite comparar las respuestas del sensor para las distintas sustancias y ciclos de medida. De igual forma el sensor XG\_4.5\_00, la mayor sensibilidad se da para diclorometano, seguido de acetona tanto en los ciclos de reproducibilidad como en

los escalonados. Ahora bien, la magnitud de las pendientes deducidas del sensor XG\_10\_00, es la mitad aproximadamente, de la obtenida con el sensor preparado a pH 4.5. También destaca que para un analito determinado, la mayor sensibilidad se observa en los estudios de reproducibilidad y, por tanto, es aconsejable cuantificar la concentración de analitos a partir de ellos.

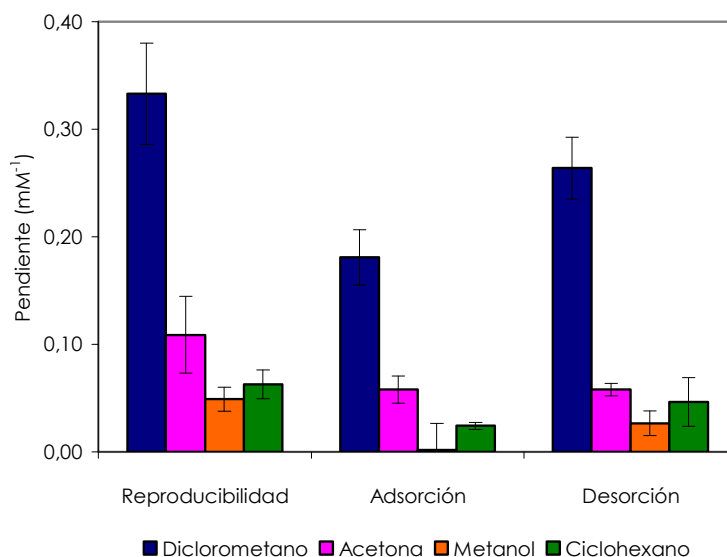


Figura 3.18. Gráfica comparativa de la sensibilidad del sensor XG\_10\_00 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Los valores de las pendientes corresponden a las rectas de calibrado de los ciclos de reproducibilidad y escalonados en las ramas de adsorción – desorción.

### 3.3.3.- Elemento sensor XG\_10\_20

El elemento sensor XG\_10\_20 se preparó por inmersión de la punta de una fibra óptica en una suspensión coloidal obtenida a pH 10, empleando como precursores una mezcla de tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS) en proporciones molares 80% y 20%, respectivamente. Al igual que el sensor XG\_10\_00, el xerogel resultante es un sólido mesoporoso, con área superficial específica de 342 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y tamaño medio de poro deducido de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> por el método BJH de 7.7 nm (Apartado 3.1.2.2).

De forma análoga a la descrita en los apartados 3.3.1 y 3.3.2, la reproducibilidad del sensor XG\_10\_20 se evaluó con tres ciclos consecutivos de respuesta a diferentes presiones de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano (Figura 3.19). La absorbancia se obtuvo por integración de la señal entre 450 y 850 nm y se presenta en el eje de ordenadas principal. La presión se muestra en el eje de ordenadas secundario, manteniéndose la escala entre -100 y 500 mBar para la facilitar la comparación entre analitos. Como se ha descrito en los anteriores sensores, los ciclos de presión fueron muy reproducibles y la presión prefijada máxima llegó a su

valor alrededor de 20 segundos después de activar la electroválvula. En presencia de los cuatro analitos, la presión en el interior de la cámara disminuyó hasta alcanzar el equilibrio, y el tiempo requerido para la estabilización, aumentó con la presión. Para una presión relativa en torno a 0.80, la disminución de presión hasta estabilizarse fue 12.6 mBar en presencia de diclorometano, 1.3 mBar para acetona, 0.3 para ciclohexano y 0.2 para metanol. Los tiempos necesarios para alcanzar el equilibrio variaron entre 330 segundos para diclorometano y 20 segundos para el resto de analitos.

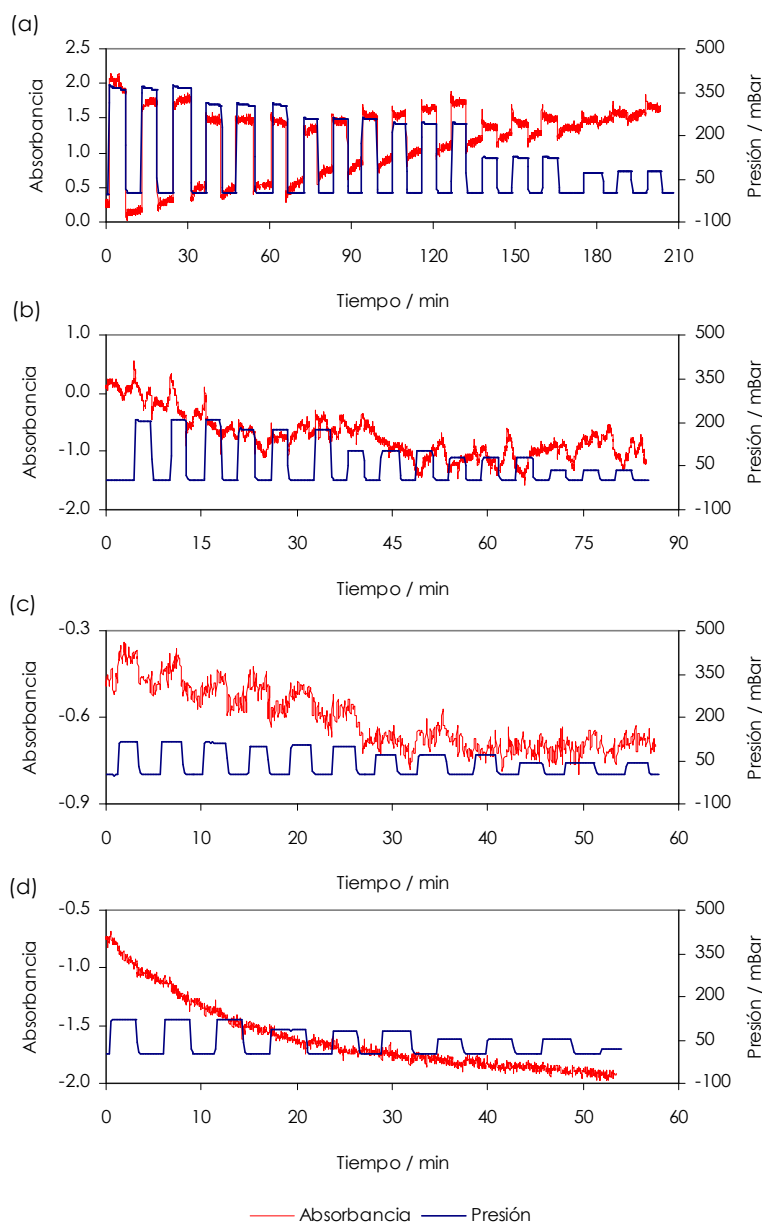


Figura 3.19. Ciclos de reproducibilidad del elemento sensor XG\_10\_20: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

Los cambios de magnitud de absorbancia, relación señal – ruido y estabilidad de la línea base para el sensor XG\_10\_20, fue peor que la descrita para los sensores XG\_4.5\_00 y XG\_10\_00. En presencia de diclorometano, el sensor respondió sincronizadamente a los cambios de presión al activar la electroválvula. Al evacuar la cámara, la señal de absorbancia disminuyó rápidamente hasta un valor mínimo; a continuación, la señal aumentó paulatinamente y no llegó a estabilizarse a lo largo de los cinco minutos de evacuación de la cámara. La línea base de la absorbancia correspondiente a una presión de 0 mBar convergió con la señal, tras la inyección en la cámara aproximadamente 50 mBar de diclorometano. En presencia de acetona, la absorbancia muestra un pico tras inyectar el analito, pero la señal no es estable dentro de un ciclo, ni entre ciclos, mientras que en presencia de metanol, se observa un cambio de señal tras inyectar el analito, se distinguen los ciclos de absorbancia cuando cambia la presión, pero la relación señal – ruido es cercana a uno. En presencia de ciclohexano, la respuesta del sensor no siguió los cambios de presión y la absorbancia presencia una disminución exponencial hacía valores negativos.

También, se estudiaron ciclos escalonados en los cuales se aumentó la presión en varias etapas hasta un valor próximo a la de saturación y se evacuó el sistema de la misma forma escalonada hasta volver a la presión inicial de 0 mBar. La Figura 3.20 incluye la respuesta del sensor XG\_10\_20 para (a) diclorometano, (b) acetona y (c) metanol, ya que para ciclohexano no se observaron cambios discernibles. La absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal y la presión registrada en la cámara de medida se muestra en el eje de ordenadas secundario. La escala de presión se ha mantenido entre 0 y 400 mBar para facilitar la comparación de la respuesta de los diferentes analitos.

Tras inyectar el analito o evacuar el sistema, la presión en la celda de medida alcanzó un valor máximo o mínimo, respectivamente, en torno a 20 segundos (Figura 3.20). Tras llegar a estos valores, la presión varió hasta estabilizarse, siendo el cambio siempre inferior al 0.5%.

La respuesta del sensor, no fue sincronizada a los cambios de presión para ninguno de los analitos estudiados, produciéndose un retardo entre la inyección de analito y señal de respuesta. La pendiente varió en función de los analitos utilizados: 0.6 unidades de absorbancia para la adsorción y 0.4 para la desorción de diclorometano, 0.2 unidades en adsorción y 0.3 en desorción para acetona. Para el resto de sustancias, se observaron cambios en la señal provocados por el cambio de concentración, pero quedaron enmascarados por el ruido experimental de la medida. La relación señal – ruido, de igual manera, siguió el orden descrito para la sensibilidad de la señal. En presencia de diclorometano, el ruido experimental es muy alto y la señal de respuesta de absorbancia, aunque se puede apreciar, presenta mucha variabilidad, tanto en la adsorción como en la desorción. En presencia de acetona, la variación de respuesta del sensor no sigue una tendencia clara, fluctuando de forma muy apreciable, obteniéndose una señal similar al ruido. Para el resto de las sustancias, no se detectaron cambios de absorbancia, es decir, la relación señal – ruido fue próxima a uno o menor.

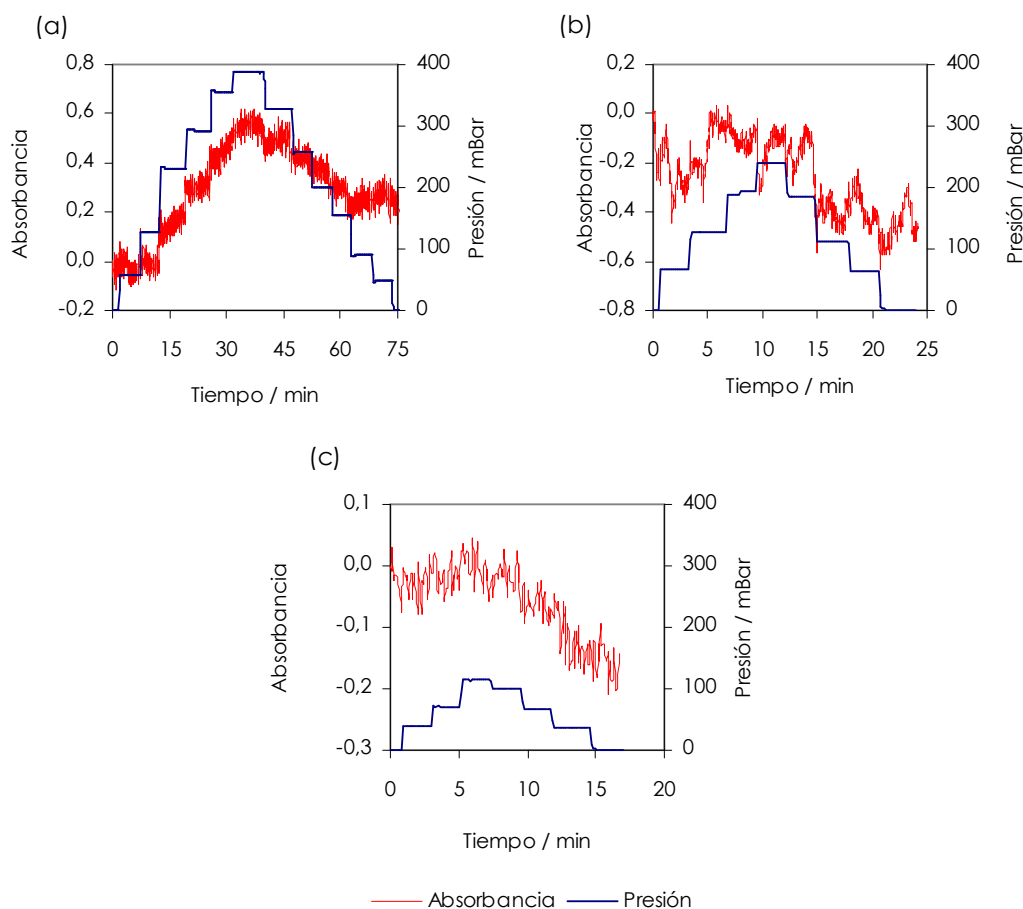


Figura 3.20. Ciclos escalonados de adsorción y desorción del elemento sensor XG\_10\_20: (a) diclorometano, (b) acetona, (c) metanol y (d) ciclohexano. La absorbancia se obtuvo por integración de la respuesta en el intervalo 450 – 850 nm. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

De los ciclos de reproducibilidad y escalonados en presencia de los cuatro analitos, se han obtenido las rectas de calibrado y deducido diversos parámetros del sensor. En las rectas de calibrado se han representado los valores medios de la absorbancia, correspondientes a las zonas de estabilización de la señal en cada ciclo respecto a la concentración, en el eje de abscisas principal, y presión del analito en la celda de medida, en el eje de abscisas secundario (Figura 3.21 (a)).

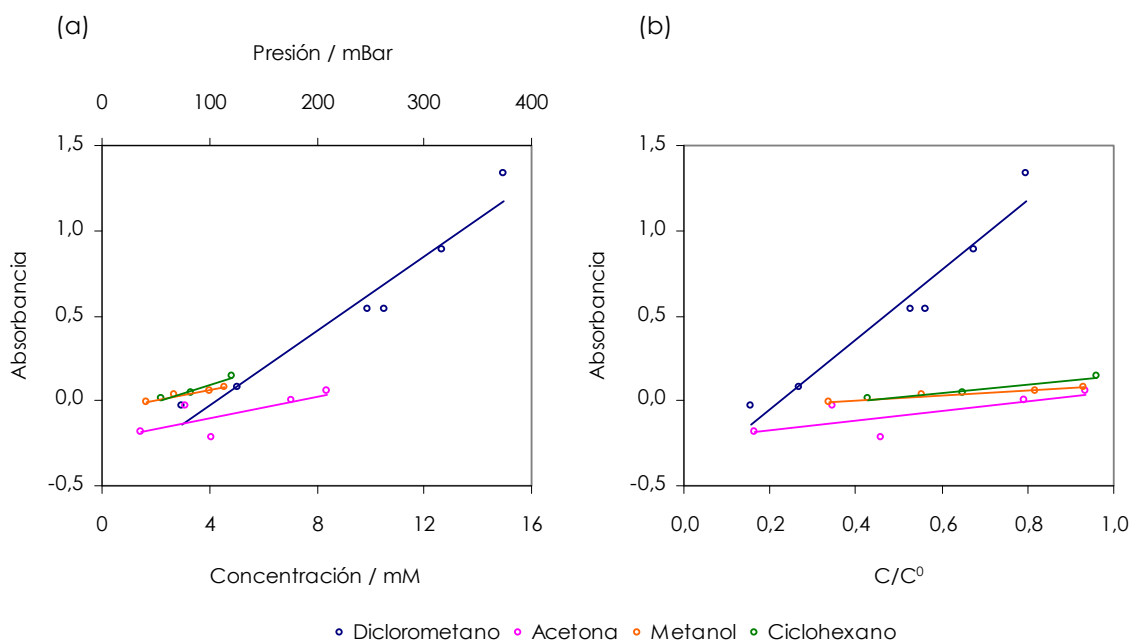


Figura 3.21. Rectas de calibrado deducidas a partir de los ciclos de reproducibilidad del sensor XG\_10\_20 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano en dos escalas: (a) Concentración, (b) Concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

La pendiente, la ordenada en el origen, el coeficiente de regresión cuadrático, el número de puntos de la recta, el límite de detección y el intervalo de linealidad del sensor XG\_10\_20 en presencia de los cuatro analitos se encuentra en la Tabla 3.5. Esta tabla incluye así mismo los parámetros analíticos deducidos de los ciclos de respuesta escalonados.

La pendiente de la recta de calibrado del ciclo de reproducibilidad (Figura 3.21) en presencia de diclorometano es  $0.11 \text{ mM}^{-1}$ , en torno a 4 veces la sensibilidad para la acetona y metanol (para ciclohexano no existen una respuesta discernible). Los coeficientes de regresión cuadráticos variaron entre 0.59 en presencia de acetona y 0.989 con metanol. Los límites de detección fueron 1,1 mM para metanol, y 3.3 mM para diclorometano y 9 para acetona, debido a su bajo ajuste cuadrático. Los intervalos de linealidad fueron los siguientes: diclorometano, 12.0 mM; acetona, 6.9 mM; metanol, 3.7 mM.

Tabla 3.5. Parámetros analíticos del sensor XG\_10\_20 deducidos de las rectas de calibrado de reproducibilidad y adsorción-desorción en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano ( $R^2$  es el coeficiente de regresión cuadrático,  $n$  el número de puntos de la recta de calibrado, LD es el límite de detección, IL el intervalo de linealidad).

Sustancia	Ciclo	Pendiente ( $\text{mM}^{-1}$ )	Ordenada	$R^2$	$n$	LD (mM)	I.L. (mM)
Diclorometano	Reproducibilidad	$0,11 \pm 0,04$	$-0,46 \pm 0,36$	0,948	6	3,3	2,9 - 14,9
	Adsorción	$0,04 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,10$	0,927	9	2,3	0,0 - 15,7
	Desorción	$0,03 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,08$	0,904	10	2,4	0,0 - 13,2
Acetona	Reproducibilidad	$0,03 \pm 0,05$	$-0,23 \pm 0,28$	0,559	5	9,0	1,5 - 8,4
	Adsorción	$-0,03 \pm 0,05$	$-0,11 \pm 0,28$	0,590	5	9,0	0,0 - 9,4
	Desorción	$0,04 \pm 0,02$	$-0,70 \pm 0,14$	0,886	5	3,8	0,0 - 9,4
Metanol	Reproducibilidad	$0,03 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,03$	0,989	4	1,1	1,7 - 4,6
	Adsorción	$0,00 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,06$	0,214	4	16,0	0,0 - 4,4
	Desorción	$0,03 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,07$	0,848	5	2,3	0,0 - 4,4
Ciclohexano	Reproducibilidad	$0,05 \pm 0,08$	$-0,02 \pm 0,12$	0,983	3	6,1	2,2 - 4,9

Las rectas de calibrado obtenidas a partir de los cambios escalonados se exponen en la Figura 3.22: adsorción (Fig. 3.22 (a)) y desorción (Fig. 3.22 (c)) y sus correspondientes rectas de calibrado en función de la presión relativa (Fig. 3.22 (b) y (d)). Al contrario que los anteriores sensores, éste solo responde en presencia de diclorometano, por lo que sólo se mostrarán los parámetros asociados a esta sustancia. La pendiente en presencia de diclorometano es  $0,04 \text{ mM}^{-1}$  para la adsorción y  $0,03 \text{ mM}^{-1}$  para la desorción. Al igual que los anteriores sensores, el XG\_10\_20, no es reversible, ya que en la ordenada en el origen de las rectas de calibrado de las dos ramas, se observan valores muy diferentes:  $-0,07$  para la adsorción y  $0,01$  para la desorción. La pendiente para las demás sustancias fue del orden o inferior al ruido, no pudiéndose cuantificar los cambios de absorbancia. Para la recta de calibrado en función de la presión relativa, el intervalo de linealidad cubre prácticamente todo el rango de presión relativa (0 - 1); las pendientes y las ordenadas en el origen presentan las mismas tendencias que para las rectas de calibrado en función de la concentración.

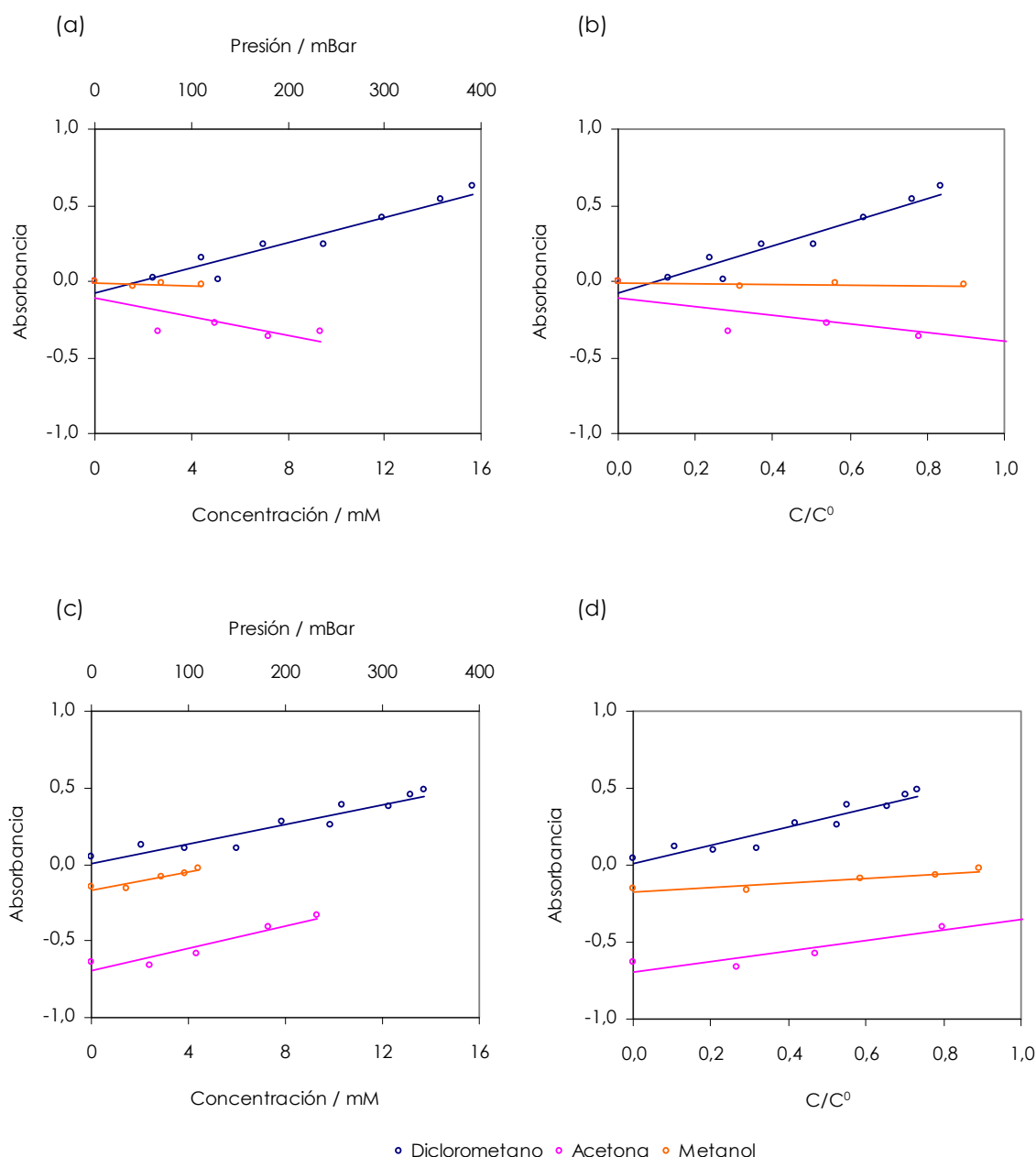


Figura 3.22. Rectas de calibrado deducidas de los ciclos escalonados de adsorción - desorción del sensor XG\_10\_20 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano: (a) Adsorción - concentración, (b) adsorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ , (c) desorción - concentración y (d) desorción - concentración relativa respecto a la de saturación,  $C/C^0$ . La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

La Figura 3.23 compara las respuestas del sensor para las distintas sustancias y ciclos de medida. De igual forma a los sensores XG\_4.5\_00 y XG\_10\_00, la mayor sensibilidad se da para diclorometano, seguido de acetona, pero la magnitud de las pendientes deducidas del sensor



XG\_10\_20, es la mitad aproximadamente, de la obtenida con el sensor preparado con el xerogel sintetizado a pH 10 y cuatro veces menor que el sensor preparado a pH 4.5. De forma análoga a los otros sensores, se obtienen mayores sensibilidades en los estudios de reproducibilidad y, por tanto, es aconsejable cuantificar la concentración de analitos a partir de ellos.

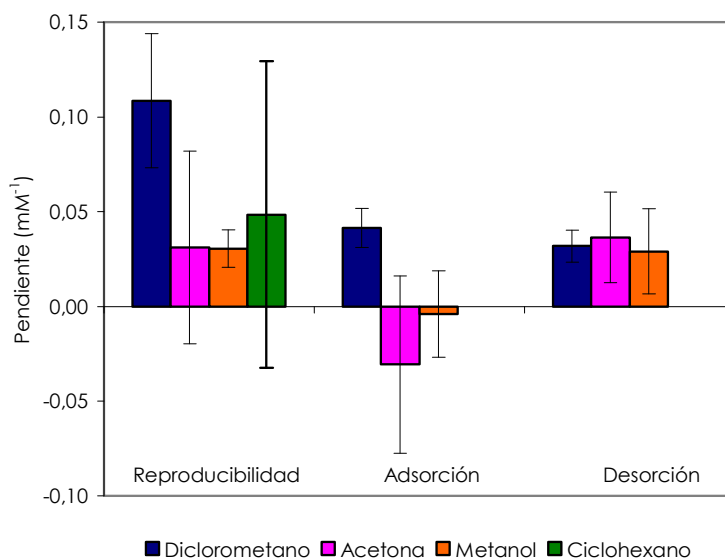


Figura 3.23. Gráfica comparativa de la sensibilidad del sensor XG\_10\_20 para diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano. Los valores de las pendientes corresponden a las rectas de calibrado de los ciclos de reproducibilidad y escalonados en las ramas de adsorción – desorción.

### 3.4.- Comparación de la respuesta de los elementos sensores

La Figura 3.24 muestra una comparativa de las sensibilidades de los diferentes elementos sensores (XG\_4.5\_00, XG\_10\_00 y XG\_10\_20), expresada en  $\text{mM}^{-1}$ , para el ciclo de reproducibilidad y para los analitos utilizados. El primer aspecto a destacar es que, para todas las sustancias, la mayor sensibilidad corresponde al sensor XG\_4.5\_00, seguido del XG\_10\_00 y del XG\_10\_20. Las diferencias podrían atribuirse a una mayor área superficial y, posiblemente, al menor tamaño medio de poro y mayor polidispersidad superficial. Respecto a las sustancias analizadas, para los tres elementos sensores, se obtienen mejores respuestas de absorbancia para diclorometano, seguido de acetona, metanol y ciclohexano, siendo no significativa la diferencia entre estos dos últimos. El sensor XG\_10\_20, al tener menor polaridad, posee menores fuerzas de atracción que los otros dos sensores, por lo que se debilita la interacción y por tanto menor capacidad de retención, que provoca menor señal de respuesta. La difusión podría teóricamente verse afectada por el tamaño de poro, incrementando por tanto el tiempo de estabilización para tamaños de poro menores, pero en la práctica, el elemento sensor que tiene menor tamaño de poro es el XG\_4.5\_00 y aún es en torno a 10 veces más grande que el

diámetro de las moléculas. En cualquier caso, no se observan diferencias significativas con los distintos sensores en los tiempos de estabilización de las sustancias. Por otro lado, un menor tamaño de poro del sensor XG\_4.5\_00 respecto al XG\_10\_00, aumentaría la interacción xerogel – analito, produciéndose mayores sensibilidades. Por último, la reversibilidad para los elementos sensores XG\_10\_00 y XG\_10\_20 es total, si bien, para el XG\_4.5\_00 no ocurre este fenómeno.

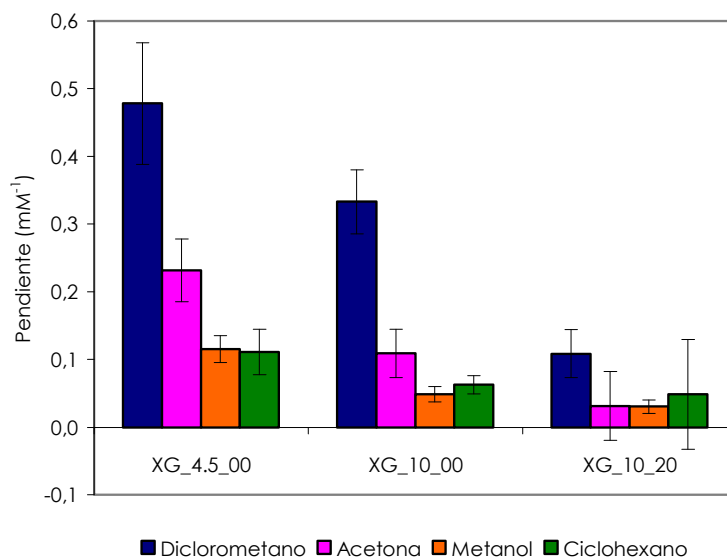


Figura 3.24. Gráfica comparativa de las sensibilidades de los sensores para diclorometano, acetona, ciclohexano y metanol. Los valores de las pendientes corresponden a las rectas de calibrado de los ciclos de reproducibilidad, expresadas en  $\text{mM}^{-1}$  y las barras de error expresan el error de la pendiente deducido del análisis de regresión.

### 3.5.- Rendimiento del sistema de medida de COV

Los elementos sensores de fibra óptica con la configuración descrita en el apartado material y métodos tienen valores de absorbancia inferiores a 0.05 para una longitud de onda determinada. Por esta razón es necesario integrar la respuesta de la señal en el intervalo de longitud de onda del visible. Además los valores exiguos de absorbancia producen una relación ruido – señal que en algunos casos llega al 30%. Para mejorar la respuesta del rendimiento de estos sensores es necesario un análisis detallado de todo el sistema óptico (Figura 3.25).

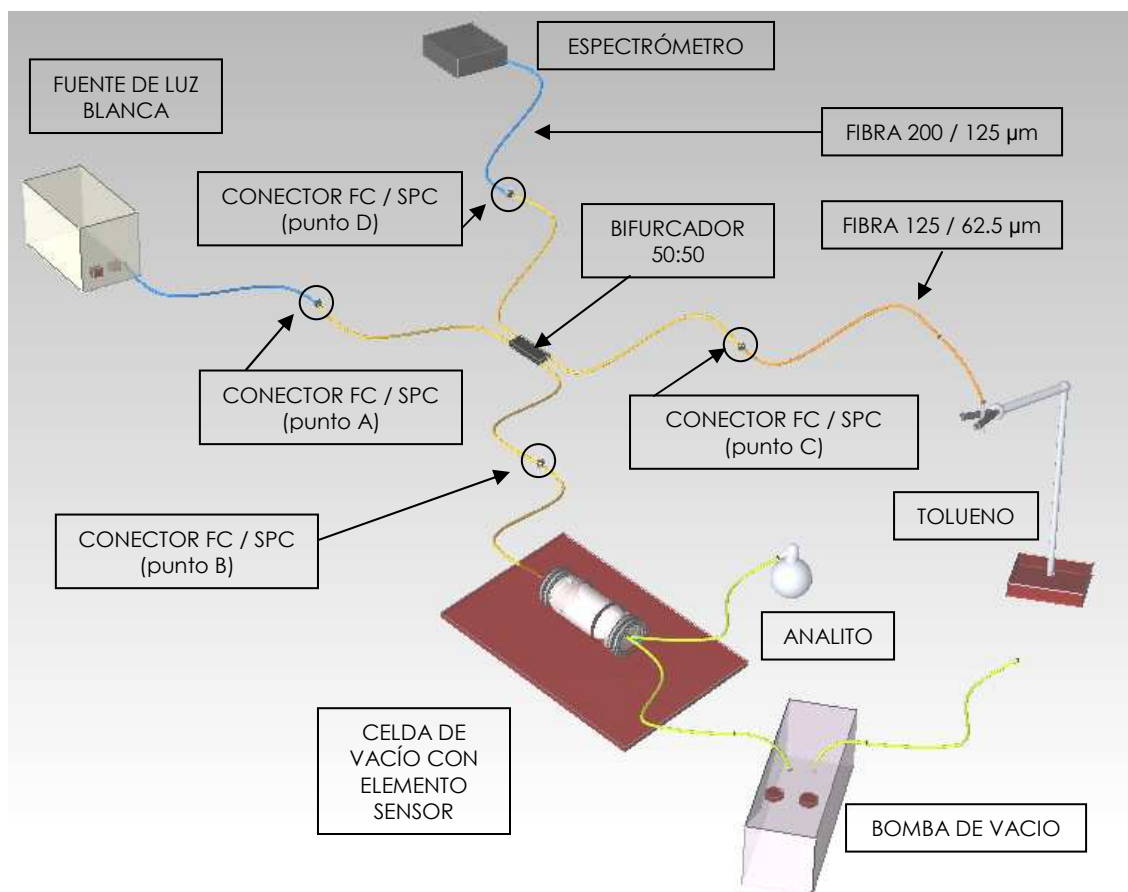


Figura 3.25. Esquema del sistema experimental

La Figura 3.25 muestra el diagrama del sistema óptico que incluye la fuente de luz visible, el bifurcador multimodo 50:50 que divide la potencia de entrada en dos partes iguales, el elemento sensor de fibra óptica que se introduce en la celda de medida, un compuesto que impide la reflexión de la luz y el espectrómetro que registra la señal obtenida. La radiación que llega al extremo de la fibra interacciona con el material depositado que refleja más o menos radiación electromagnética, dependiendo, entre otros factores, de la longitud de onda de la radiación, las propiedades ópticas del material y la concentración del analito. El bifurcador se conecta a la fuente de luz, sensor, tolueno y espectrómetro por medio de 4 empalmes FC/SPC, que siguiendo el sentido de la luz son FC/SPC 200 / 125  $\mu\text{m}$  (punto A), FC/SPC 125 / 125  $\mu\text{m}$  (puntos B y C) y FC/SPC 125 / 200  $\mu\text{m}$  (punto D).

En este apartado se analizan en primer lugar las pérdidas de intensidad en el sistema. La Figura 3.26 muestra la eficiencia de los componentes y empalmes del sistema óptico. Considerando que los fotones que salen de la fuente son el 100%. El componente donde se producen más pérdida de señal es el bifurcador 50:50. En el mejor de los casos se obtendría el 25% de la potencia que sale de la fuente de luz blanca. Otro componente crítico es el elemento

sensor. Llega a la fibra un 42% de la radiación de la fuente blanca pero regresa solo un 6.25% para la fibra sola. Este porcentaje se incrementa al 8.0% cuando la fibra está recubierta con los xerogeles XG\_4.5\_00 y XG\_10\_00 y al 10.5% para el XG\_10\_20. Respecto a la radiación incidente en la fibra del sensor, se pierde entre el 76% y el 85% de la potencia. En el punto de conexión de la fuente de luz blanca a la entrada del bifurcador se produce una caída del 12% de potencia, debido a que el diámetro del núcleo de la fibra procedente de la fuente es 200  $\mu\text{m}$  y pasa a un núcleo de 125  $\mu\text{m}$ . En cualquier caso, el porcentaje de señal que llega al espectrofotómetro varía entre el 3% de la potencia inicial para la fibra sola y el 5% para la fibra recubierta con el elemento sensor XG\_10\_20.

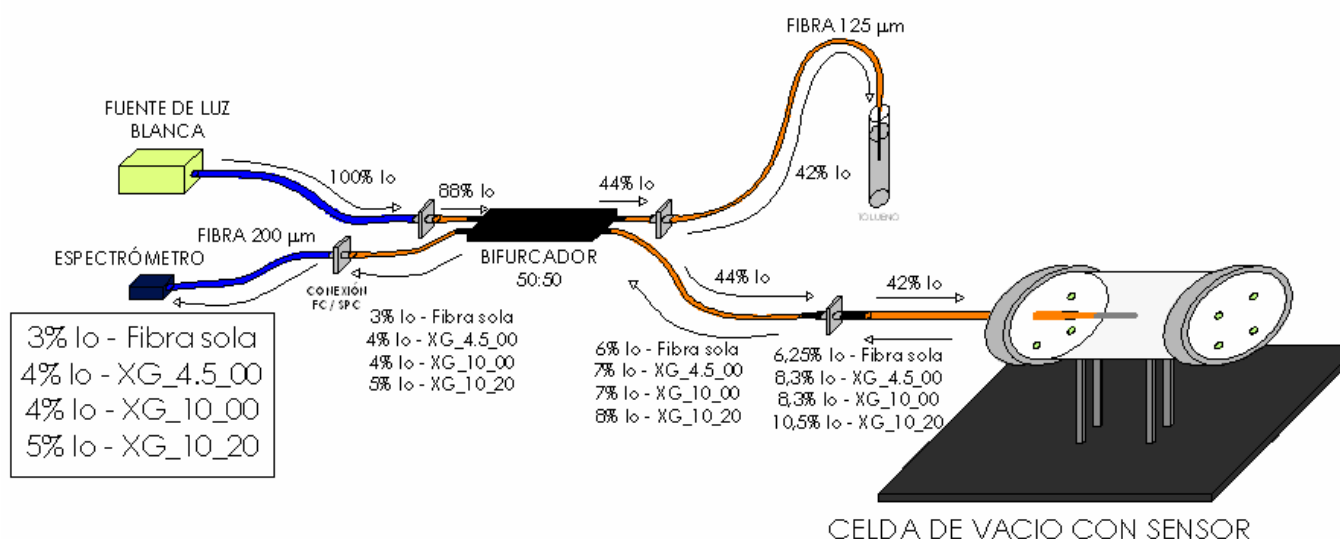


Figura 3.26. Eficiencia del montaje experimental

Como se indica en el apartado 2.5, la medida espectrofotométrica incluye tres etapas: ajuste del 0% y 100% de transmitancia y medida de la señal que llega al detector en presencia de la muestra. El ajuste del 0%, se realiza interrumpiendo el paso del haz de luz, y con el dispositivo óptico de medida utilizado, la potencia de radiación para una ajuste de transmitancia del 100% es inferior al 5% de la potencia total de la fuente de luz blanca. Otro problema añadido, se debe al pequeño cambio de la señal en presencia del analito. Por ello, se integra la señal para poder analizar cuantitativamente la contribución del analito. Para la mejora del sistema óptico sería necesario aumentar la interacción de la radiación lumínica con el analito en el film, reduciendo así las pérdidas de radiación en la interfase.

Cada medida analítica consta de dos componentes. La primera, la señal, lleva la información relativa al analito. La segunda, denominada ruido, está formada por información ajena que es indeseada porque degrada la exactitud y la precisión de un análisis y además establece un límite inferior en la cantidad de analito que se puede detectar. Por desgracia, nunca se pueden obtener en el laboratorio datos sin ruido. En la mayoría de las medidas, el valor promedio de la señal de ruido  $R$  es constante e independiente de la magnitud de la señal  $S$ . Por tanto, el efecto del ruido en el error relativo de una medida aumenta a medida que disminuye la magnitud de la señal. Por esta razón, la relación señal – ruido ( $S/R$ ) es un parámetro de calidad mucho más útil que el ruido solo para describir el funcionamiento de un instrumento o la calidad de una técnica analítica. La relación señal – ruido viene dada por la siguiente ecuación (Ec. 3.1) [6-9]:

$$\frac{S}{R} = \frac{\bar{x}}{s} \quad (3.1)$$

donde  $\bar{x}$  es la media aritmética y  $s$  la desviación estándar. La relación  $S/R$  es la inversa de la desviación estándar relativa del conjunto de medidas. Como norma general es imposible la detección de una señal cuando la relación  $S/R$  es menor de 2 o 3.

Con la configuración actual del sensor únicamente llega al detector entre el 3 y el 5% de la radiación que sale de la fuente. El problema se agrava porque la potencia radiante que llega al detector en presencia de un analito apenas varía respecto a la potencia de referencia. Por ello, el cambio de señal es del orden del ruido. La relación entre ruido encontrado en la medida de transmitancia  $T$  y la incertidumbre en la medida de la concentración puede deducirse a partir de la ley de Beer (Ec. 3.2).

$$c = -\frac{1}{\epsilon b} \log T = -\frac{0.434}{\epsilon b} \ln T \quad (3.2)$$

La relación entre la desviación estándar de la concentración  $\sigma_c$  y la desviación estándar de la transmitancia  $\sigma_T$  se obtiene tomando la derivada parcial de la ecuación con respecto a  $T$ , manteniendo  $b$  y  $c$  constantes (Ec 3.3).

$$\frac{\partial c}{\partial T} = -\frac{0.434}{\epsilon b T} \quad (3.3)$$

El error asociado a la medida de concentración, es la suma de las incertidumbres de cada una de las variables que forman parte del experimento. De esta manera se obtiene (Ec. 3.4):

$$\sigma_c^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial \varepsilon}\right)^2 \sigma_\varepsilon^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 \quad (3.4)$$

Considerando  $\varepsilon$  y  $b$  constantes,  $\sigma_\varepsilon = \sigma_b = 0$ , y por tanto la varianza de la concentración se expresa de la siguiente manera (Ec. 3.5):

$$\sigma_c^2 = \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)^2 \sigma_T^2 = \left(\frac{-0.434}{\varepsilon b T}\right)^2 \sigma_T^2 \quad (3.5)$$

Dividiendo la varianza de la concentración  $\sigma_c^2$  por el cuadrado de la concentración se obtiene (Ec. 3.6 y 3.7):

$$\left(\frac{\sigma_c}{c}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_T}{T \ln T}\right)^2 \quad (3.6)$$

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{\sigma_T}{T \ln T} = \frac{0.434 \sigma_T}{T \log T} \quad (3.7)$$

Para un número limitado de medidas, se reemplaza la desviación estándar de la población  $\sigma_c$  y  $\sigma_T$  por la desviación estándar de la muestra  $s_c$  y  $s_T$ , y se obtiene (Ec. 3.8):

$$\frac{s_c}{c} = \frac{0.434 s_T}{T \log T} \quad (3.8)$$

Esta ecuación relaciona la desviación estándar relativa de la concentración con la desviación estándar absoluta de la medida de transmitancia. Al examinar la ecuación anterior, vemos que la incertidumbre de la medida de concentración varía de forma no lineal con la magnitud de la transmitancia. El mínimo de la desviación estándar relativa corresponde a una transmitancia de 0.368, que equivale a una absorbancia de 0.435. En la práctica no se producen grandes aumentos en la desviación estándar relativa 0.1 – 0.8 de transmitancia, no obstante, estos límites dependen de la calidad del instrumental empleado.

Para mejorar la relación señal – ruido S/R en sensores de fibra óptica, se han aplicado diversas alternativas para bajar el ruido y aumentar la señal simultáneamente. Una consiste en cambiar el ángulo de incidencia del haz [10-14], consistente en acoplar la fuente de luz a un dispositivo rotatorio accionado por un motor eléctrico. Para la medida de la respuesta, estos sistemas fijan un ángulo de forma que la potencia transmitida por la fibra corresponda al 50% del máximo de la señal. Un sistema alternativo para aumentar la potencia reflejada, consiste en modificar el ángulo del extremo de la fibra [15], que evita utilizar dispositivos adicionales. En esta investigación, se compara la respuesta del elemento sensor formado por el film a pH 4.5 con corte de la fibra óptica de forma perpendicular y mediante un biselado a 30°, respecto al eje transversal de la fibra, del extremo.

### 3.6.- Respuesta del sensor con la fibra óptica biselada a 30°

Se preparó una fibra óptica, de iguales características utilizadas para los sensores anteriormente explicados, pero ésta se biseló en un extremo a un ángulo de 30° respecto al eje transversal de la fibra. La Figura 3.27 define las condiciones del corte biselado, mientras que la Figura 3.28 muestra un modelo visual de la forma de la fibra tras el corte. Posteriormente, se sintetizó una suspensión coloidal a pH 4.5 a base del precursor TEOS, y se sumergió la punta de la fibra biselada en la suspensión coloidal, llamando a este nuevo elemento sensor XG\_4.5\_00\_30. Se añade a la nomenclatura anterior una última parte que nos indica el ángulo del extremo biselado. Con este nuevo sensor, se realizaron ensayos escalonados de adsorción – desorción para diclorometano y acetona, con el fin de ver si mejoramos la respuesta del sensor. La Figura 3.29 muestra los espectros de absorción para los elementos sensores XG\_4.5\_00\_30 y XG\_4.5\_00\_0 en presencia de 241 mBar de diclorometano (Figura 3.29 (a)) y de 120 mBar de acetona (Figura 3.29 (b)).

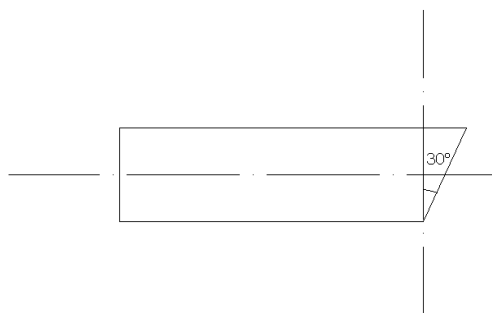


Figura 3.27. Condiciones de corte en bisel del extremo de la fibra

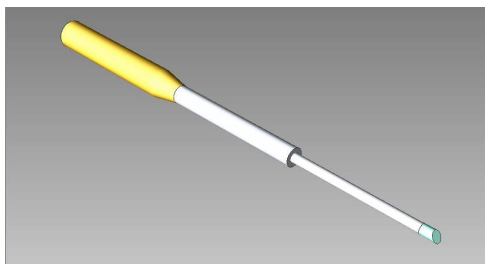


Figura 3.28. Modelo visual del extremo de la fibra con un ángulo en bisel de 30°.

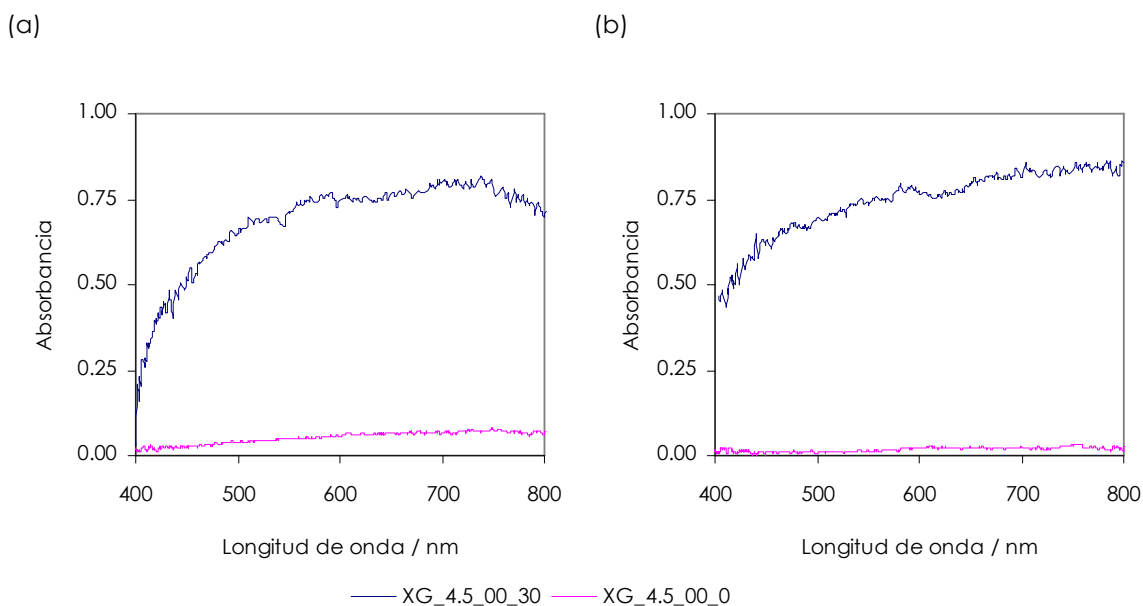


Figura 3.29. Espectro de absorción de los sensores XG\_4.5\_00\_30 y XG\_4.5\_00\_0: (a) diclorometano, (b) acetona.

Se observa un aumento, respecto al sensor XG\_4.5\_00\_0, en los valores de absorbancia tanto para diclorometano como para acetona, llegando a valores máximos en torno a 0.8 unidades de absorbancia para ambos casos a longitudes de onda de 700 nm aproximadamente. Este aumento tan marcado, permite analizar la respuesta del sensor sin necesidad de integrar la absorbancia, ya que la señal para una longitud de onda concreta es mayor que la magnitud del ruido.



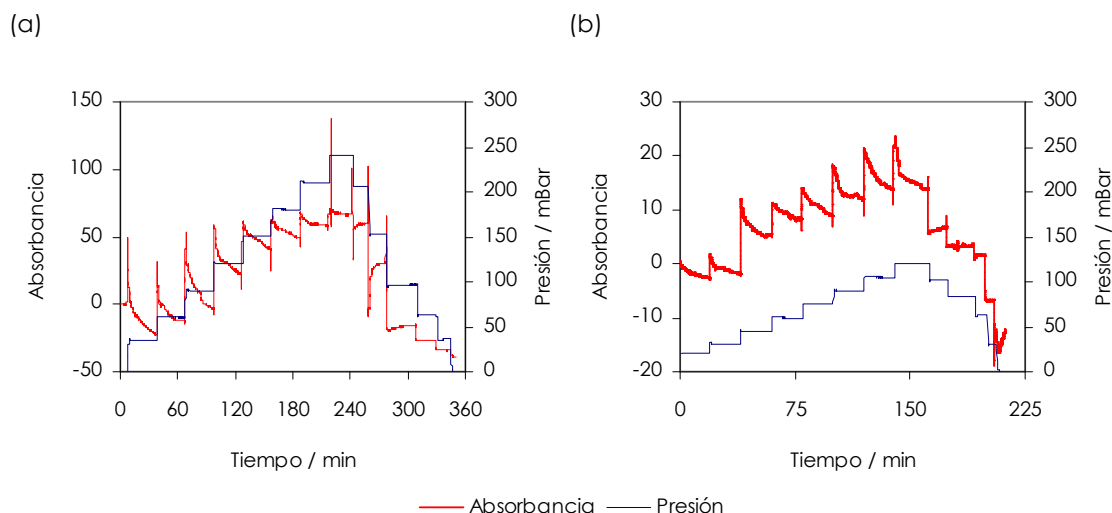


Figura 3.30. Ciclos escalonados de adsorción – desorción del sensor XG\_4.5\_00\_30: (a) diclorometano, (b) acetona. La absorbancia se obtuvo por integración de la señal en el intervalo 500 – 800 nm para diclorometano y 500 – 740 nm para acetona. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

Se realizaron los ciclos escalonados de adsorción – desorción que se muestran en la Figura 3.30. En los ciclos escalonados, al igual que en los sensores del apartado 3, se aumentó la presión en varias etapas hasta un valor próximo a la de saturación y se evacuó el sistema de la misma forma escalonada hasta volver a la presión inicial de vacío. La absorbancia se representa en el eje de ordenadas principal y la presión registrada en la cámara de medida se muestra, en color azul, en el eje de ordenadas secundario. La presión en la celda de medida (Figura 3.30), tras inyectar el analito o evacuar el sistema, alcanzó un valor máximo o mínimo, respectivamente, en torno a 20 segundos.

La respuesta del sensor fue sincronizada a los cambios de presión, y la magnitud del cambio varió en función del analito utilizado. Se observan picos tras inyectar el analito, provocados por el gran salto en concentración en estos sensores con mucha sensibilidad. En presencia de diclorometano, la señal de respuesta de absorbancia en la rama de adsorción, tras llegar a su valor máximo (pico de absorbancia), presentó una deriva negativa exponencial, no llegando a estabilizarse para los escalones de presión por debajo de 150 mBar; si bien, en la rama de desorción se observó una deriva positiva de la señal, siendo éstas más estables que en la adsorción. En presencia de acetona, se observan picos de absorbancia tras inyectar el analito, seguido de bajadas exponenciales en la rama de adsorción y subidas en la rama de desorción, siendo éstos menos pronunciados que para diclorometano. Tanto para diclorometano, como para acetona se observa una deriva negativa de la línea base.

A partir de los ciclos escalonados de presión en presencia de diclorometano y acetona para el sensor XG\_4.5\_00\_30, se han obtenido las rectas de calibrado y deducido diversos parámetros. Se han representado los valores medios de absorbancia respecto a la concentración, en el eje de abscisas principal, y presión del analito en la celda de medida, en el eje de abscisas secundario (Figura 3.31). Las rectas de calibrado para diclorometano se muestran en la Figura 3.31 (a), mientras que para acetona en la Figura 3.31 (b).

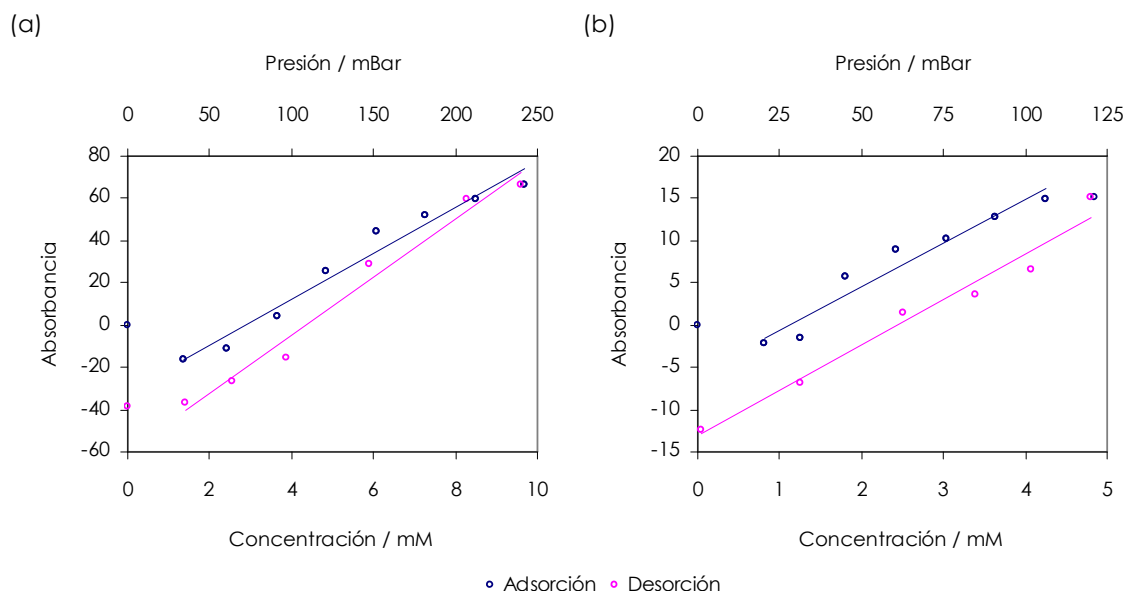


Figura 3.31. Rectas de calibrado deducidas a partir de los ciclos escalonados de adsorción - desorción del sensor XG\_4.5\_00\_30: (a) diclorometano, (b) acetona. La temperatura de análisis fue  $296 \pm 2$  K.

Tabla 3.6. Parámetros analíticos de los sensores XG\_4.5\_00\_0 y XG\_4.5\_00\_30 deducidos de las rectas de calibrado de adsorción-desorción en presencia de diclorometano y acetona ( $R^2$  es el coeficiente de regresión cuadrático,  $n$  el número de puntos de la recta de calibrado, LD es el límite de detección, IL el intervalo de linealidad). Las pendientes están referidas a unidad de longitud de onda.

	Adsorción		Desorción	
	0°	30°	0°	30°
<b>Diclorometano</b>				
Pendiente ( $\mu\text{M}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ )	$1.7 \pm 0.3$	$36.1 \pm 6.7$	$0.8 \pm 0.1$	$45.3 \pm 9.5$
Ordenada	$-0.5 \pm 1.0$	$-31.6 \pm 12.3$	$4.3 \pm 0.4$	$-59.8 \pm 17.5$
$R^2$	0.981	0.967	0.974	0.978
$n$	7	8	8	6
LD (mM)	1.4	1.1	1.4	1.3
I.L. (mM)	0.0 - 14.4	1.4 - 9.7	0.0 - 14.4	1.4 - 9.7
<b>Acetona</b>				
Pendiente ( $\mu\text{M}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ )	$0.3 \pm 0.0$	$21.5 \pm 6.2$	$0.4 \pm 0.0$	$22.2 \pm 5.4$
Ordenada	$0.0 \pm 0.1$	$-5.7 \pm 4.1$	$-0.1 \pm 0.0$	$-13.2 \pm 4.1$
$R^2$	0.996	0.941	0.999	0.971
$n$	7	7	7	6
LD (mM)	0.4	1.42	0.2	0.8
I.L. (mM)	0.0 - 9.2	0.8 - 4.2	0.0 - 9.2	0.0 - 4.8

La Tabla 3.6 incluye las pendientes, ordenadas en el origen, coeficientes de regresión cuadráticos, número de puntos de las rectas, límites de detección e intervalos de linealidad de los sensores XG\_4.5\_00\_0 y XG\_4.5\_00\_30 deducidos de los ensayos escalonados de adsorción - desorción. La comparación de los elementos sensores indica que el sensor biselado a 30° presenta pendientes entre 20 y 60 veces mayores que el sensor preparado con un corte perpendicular en el extremo de la fibra, si bien de forma consecuente, el intervalo de linealidad se reduce. De forma similar al sensor XG\_4.5\_00\_0, el sensor XG\_4.5\_00\_30 tiene mayor sensibilidad para diclorometano que para acetona. En presencia de diclorometano, la pendiente de la rama de desorción es superior que en la rama de adsorción. La variación de la ordenada en el origen para las dos ramas de los ciclos indica derivas negativas en las líneas base.

La Figura 3.32, a modo de comparación, muestra las sensibilidades de los sensores XG\_4.5\_00\_0 y XG\_4.5\_00\_30 para los ciclos escalonados de adsorción y desorción en presencia de diclorometano y acetona. Se observa como el sensor biselado a 30° presenta una sensibilidad mayor que el XG\_4.5\_00\_0, a la vez que mediante las barras de error asociadas a la pendiente, una mayor variabilidad en el sensor XG\_4.5\_00\_30, debido a su gran sensibilidad. Por ello, la alternativa de biselar el extremo de la fibra óptica a 30°, incrementa el cambio de absorbancia.

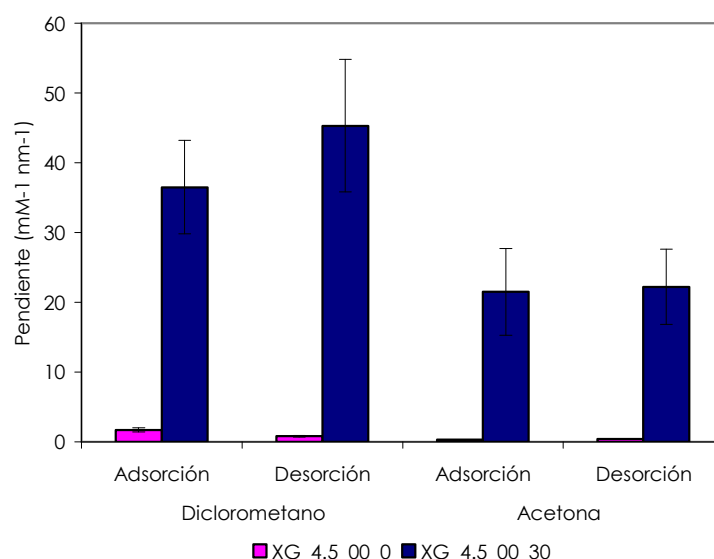


Figura 3.32. Gráfica comparativa de la sensibilidad de los sensores XG\_4.5\_00\_0 y XG\_4.5\_00\_30 para diclorometano y acetona. Los valores de las pendientes corresponden a las rectas de calibrado de los ciclos escalonados de adsorción - desorción, expresadas en  $\mu\text{M}^{-1} \text{nm}^{-1}$  y las barras de error expresan el error de la pendiente deducido del análisis de regresión.

## Referencias

1. Fidalgo A, Ilharco LM. **The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels.** *Microporous and Mesoporous Materials* 2005,84:229-235.
2. Casu M, Casula MF, Corrias A, Paschina G. **Textural characterization of high temperature silica aerogels.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003,315:97-106.
3. Buso D, Guglielmi M, Martucci A, Cantalini C, Post ML, Hache A. **Porous sol gel silica films doped with crystalline NiO nanoparticles for gas sensing applications.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2006,40:299-308.
4. Jitianu A, Britchi A, Deleanu C, Badescu V, Zaharescu M. **Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides.** *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003,319:263-279.
5. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniowska T. **Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984).** *Pure and Applied Chemistry* 1985,57:603-619.

6. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. **Principios de análisis instrumental**: Mc Graw Hill; 2001.
7. Christian GD, O'Reilly JE. **Análisis instrumental**: Allyn and Bacon; 1986.
8. Harris DC. **Análisis químico cuantitativo**: Editorial Iberoamericana; 1992.
9. Robinson KA, Robinson JF. **Análisis Instrumental**: Prentice Hall; 2001.
10. Cherif K, Mrazek J, Hleli S, Matejec V, Abdelghani A, Chomat M, et al. **Detection of aromatic hydrocarbons in air and water by using xerogel layers coated on PCS fibers excited by an inclined collimated beam**. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003,95:97-106.
11. Abdelmalek F, Chovelon JM, Lacroix M, Jaffrezic-Renault N, Matejec V. **Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel**. *Sensors and Actuators B-Chemical* 1999,56:234-242.
12. Abdelmalek F, Lacroix M, Chovelon JM, Jaffrezic-Renault N, Berkova D, Matejec V, et al. **Consequences of TiO<sub>2</sub> doping on the optical properties of porous silica layers coated on silica optical fibers**. *Thin Solid Films* 1999,340:280-287.
13. Abdelghani A, Chovelon JM, Jaffrezic-Renault N, Lacroix M, Gagnaire H, Veillas C, et al. **Optical fibre sensor coated with porous silica layers for gas and chemical vapour detection**. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1997,44:495-498.
14. Matejec V, Chomat M, Berkova D, Mrazek J, Ardeleanu R, Harabagiu V, et al. **Detection of toluene dissolved in water by using PCS fibers excited by an inclined collimated beam**. *Sensors and Actuators B-Chemical* 2003,90:204-210.
15. Mechery SJ, Singh JP. **Fiber optic based gas sensor with nanoporous structure for the selective detection of NO<sub>2</sub> in air samples**. *Analytica Chimica Acta* 2006,557:123-129.



## 4.- Conclusiones

A la vista de los resultados expuestos en la presente memoria, de la discusión de los mismos y su comparación con otros encontrados en la bibliografía, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. El porcentaje de señal que llega al espectrómetro varía entre el 3% de la potencia inicial para la fibra sola y el 5% para la fibra recubierta con el elemento sensor XG\_10\_20.
2. El área superficial específica ( $a_{\text{BET}}$ ), obtuvo el mayor valor para el xerogel sintetizado a pH 4.5, con  $727 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , y correspondió el menor valor para la muestra sintetizada con un 20% de MTEOS a pH 10. La muestra sintetizada a pH 4.5 está predominantemente caracterizada por la microporosidad, con un 61% del volumen total, mientras que en las muestras sintetizadas a pH 10 el predominio es para la mesoporosidad, con un 79% para la muestra XG\_10\_00 y 42% para la muestras XG\_10\_20.
3. El espectro no muestra ningún pico específico en el intervalo estudiado de 450 a 850 nm., y no hay diferencias significativas en las pendientes unitarias para los diferentes intervalos de longitudes de onda analizados (450 – 850 nm y 500 – 700 nm).
4. El elemento sensor XG\_4.5\_00 tiene la mayor sensibilidad de respuesta en presencia de diclorometano, acetona, metanol y ciclohexano, seguido del XG\_10\_00 y del XG\_10\_20.
5. Para los tres elementos sensores, se obtienen mejores respuestas para diclorometano, seguido de acetona, metanol y ciclohexano, siendo no significativa la diferencia entre estos dos últimos.
6. Se obtienen mayores sensibilidades en los estudios de reproducibilidad que en los escalonados de adsorción – desorción.
7. La reversibilidad para los elementos sensores XG\_10\_00 y XG\_10\_20 es total, mientras que para el XG\_4.5\_00 no ocurre este fenómeno.
8. Cuando se bisela la fibra óptica con un ángulo de  $30^\circ$ , la pendiente de la rectas de calibrado es entre 20 y 60 veces mayor que la preparada con un corte perpendicular, si bien, el intervalo de linealidad se reduce.





## **5.- Investigaciones futuras**

La realización de este proyecto fin de carrera ha abordado diversos aspectos como el análisis del rendimiento del sistema, el comportamiento de materiales híbridos en la respuesta del sensor, el estudio de la relación señal – ruido y la eficacia de las fibras biseladas en la sensibilidad. Durante la investigación han surgido nuevos puntos que por falta de tiempo, no se han podido abordar, pero que son de interés para mejorar el comportamiento de este tipo de sistemas.

- a) El primero de ellos sería profundizar en el estudio de la sensibilidad de los sensores de fibra óptica, realizando cortes biselados en el extremo de la fibra.
- b) El segundo punto consistiría en estudiar el comportamiento de los elementos sensores en el espectro infrarrojo, donde si se pueden localizar máximos específicos de absorbancia para los diferentes COVs empleados.
- c) También sería de interés emplear materiales híbridos, como etildietoxisilano (ETEOS) o fenilsilano (ØTEOS), que aportan diferentes propiedades texturales, hidrofobicidad y polaridad al elemento sensor, según la proporción de precursor utilizado.
- d) Otro aspecto importante en las futuras investigaciones, sería estudiar el comportamiento de los elementos sensores en función de la temperatura, mediante la conexión de un baño térmico a la camisa térmica de la celda de medida. Este estudio, a parte de proporcionar información de la sensibilidad del sensor a distintas temperaturas, también permitirá preparar elementos sensores con mayor rapidez de detección y mejorar la reversibilidad, debido a la mejor desorción de los analitos de los xerogeles síliceos.
- e) Por último, sería conveniente estudiar el efecto de la adhesión a la fibra óptica en función de la temperatura, debido a los cambios de viscosidad de los materiales síliceos que se producen.



## 6.- Presupuesto de investigación

### 1.- Coste de la mano se obra.

#### 1.1 Salario.

Ingenieros	Meses	Salario/mes (€)	Total (€)
1	12	1000	12000

#### 1.2 Cargas sociales.

Cargas	PORCENTAJE
Contingencias generales	28,30 %
Desempleo, fondo de garantía salarial y formación profesional	8,9 %
Accidentes	0,99 %
<b>TOTAL (€)</b>	<b>38,19 %</b>

<b>38,19 % del salario total</b>	<b>4582,8 €</b>
----------------------------------	-----------------

#### 1.3 Costes de la mano de obra.

Concepto	Coste (€)
Salario	12000
Cargas sociales	4582,8
<b>TOTAL (€)</b>	<b>16582,8</b>

### 2.- Coste de los materiales e instrumental empleados.

Material	Precio unidad (€)	Unidades	TOTAL (€)
Cordón multimodo monofibra 62,5/125/3, de 10m conectorizado FC/SPC-FC/SPC	96,30	1	96,3
Bote de 5 g Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (bipy) <sub>n</sub>	100	1	100
Acoplador multimodo 50:50	240	1	240
MTEOS, 1L	47,50	1	47,50

TEOS, 1 L	47,40	1	47,4
Etanol, 1 L	20,65	1	20,65
Metanol, 1 L	17,25	1	17,25
Diclorometano, 1 L	20,70	1	20,7
Acetona, 1 L	24,10	1	24,1
Ciclohexano, 1 L	51,90	1	51,9
Butanoamina, 1L	76,10	1	20,7
Tolueno, 1L	38,80	1	38,8
HCl, 1 L	30,00	1	30,0
Material de laboratorio (micropipetas, puntas, papel, acetona, agua, tampones)	150,00	1	150,0
<b>TOTAL (€)</b>			<b>905,3</b>

El instrumental se ha presupuestado suponiendo una amortización de 5 años para todos los equipos comprados en los 2 últimos años y una amortización de 10 años para el resto de equipos.

<b>Instrumental</b>	<b>Amort. Anual. (500 horas) (€)</b>	<b>Horas/ Uds.</b>	<b>TOTAL (€)</b>
Bureta automática Metrohm, Mod. 702 SM	2	20	40
Cortadora de fibra óptica Fujikura CT30	0,5	15	7,3
Agua MiliQ	1,8	3	5,4
Controlador de presión	0,4	120	48
Agitación orbital SO2- Bibby smart	0,26	150	39,3
Celda de medida	0,06	120	7,2
Balanza analítica Sartorius	0,68	10	6,9
Estufa de desecación Selecta P	0,55	150	82,0
Fuente de luz de blanca	0,97	50	48,6
2 Espectrómetros Ocean Optics USB4000 y Software Spectra Suite	0,97	100	97,0
Peladora de marca Millar Cromwell	60	1	60
Material de laboratorio (pipetas, celda petri, tubo de pírex)	150	1	150
<b>TOTAL (€)</b>			<b>591,7</b>

### 3.- Gastos varios.

Concepto	Coste (€)
Material de oficina, soporte informático, fotocopias, transparencias préstamo de documentación y encuadernación.	150
<b>TOTAL (€)</b>	<b>150</b>

### 4.- Gastos generales.

Son los que se refieren al equipamiento empleado para medidas y pruebas en concepto de los equipos y gasto de energía. Se han estimado como el 10% de los tres costes anteriores (coste de mano de obra, coste de materiales e instrumental y gastos varios).

Concepto	Cantidad	Porcentaje	Importe (€)
Coste de mano de obra	16582,8	10 %	1658,3
Coste de materiales	905,3	10 %	90,5
Coste de instrumental	591,7	10 %	59,2
Gastos varios	150	10 %	15
<b>TOTAL (€)</b>			<b>1823</b>

### 5.- Importe total del proyecto.

Concepto	Importe (€)
Costes de la mano de obra	16582,8
Coste de los materiales	905,3
Coste del instrumental	591,7
Gastos varios	150
Gastos generales	1823
<b>SUBTOTAL (€)</b>	<b>20052,8</b>
I.V.A. (16%)	3208,45
<b>TOTAL (€)</b>	<b>23261,25</b>

El importe total del proyecto asciende a la cantidad de **VEINTITRÉS MIL DOSCIENTOS SESENTA Y UN EUROS CON VEINTICINCO CÉNTIMOS.**

Barañain, 22 de Febrero de 2010.

Fdo: Alejandro Vaquero Rivero